

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01M 2/16, 6/16, 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO98/32184
		(43) 国際公開日 1998年7月23日(23.07.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00113	(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1998年1月14日(14.01.98)	(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) 優先権データ 特願平9/5661 特願平9/223544 特願平9/292237 特願平9/324729	JP JP JP JP
1997年1月16日(16.01.97) 1997年8月20日(20.08.97) 1997年10月24日(24.10.97) 1997年11月26日(26.11.97)	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸ノ内三丁目4番2号 Tokyo, (JP)	添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 佃 貴裕(TSUKUDA, Takahiro)[JP/JP] 船江晴芳(FUNAE, Haruyoshi)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸ノ内三丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo, (JP)	

(54)Title: SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERIES, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY USING IT, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERIES

(54)発明の名称 非水電解液電池用セパレーター並びにそれを用いた非水電解液電池および非水電解液電池用セパレーターの
製造方法

(57) Abstract

A separator for nonaqueous electrolyte batteries, which is free from damage and displacement in assembling a battery, contributes to easy assembly of a battery, is immune from internal short-circuiting due to contact between electrodes even if the electrodes are externally short-circuited; can prevent the battery from igniting; and ensures high energy density and long cycle life, a battery using it, and a manufacturing method for the separator for nonaqueous electrolyte batteries are disclosed. The separator is manufactured by sticking an organometallic compound to a porous substrate containing one or more materials selected out of porous film, woven fabric containing organic fibers, nonwoven fabric and paper. The manufacturing method comprises bringing into contact a solution of an organometallic compound with the porous substrate by immersion, coating or spraying, and sticking the organometallic compound thereto by drying or thermal hardening.

=(57) 要約

本発明は、電池組立時にセパレーターの破損やすれが生じることが無く、電池加工性に優れ、また電極が外部短絡しても電極間の接触による内部短絡が発生せず、電池の発火を防止することができ、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が得られる非水電解液電池用セパレーター並びにそれを用いた非水電解液電池および非水電解液電池用セパレーターの製造方法を提供する。即ち、本発明は、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなる非水電解液電池用セパレーター、該多孔質基材に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる非水電解液電池用セパレーターの製造方法、およびそれを用いた非水電解液電池に係わる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英國	MC	モナコ	TG	トーゴー
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ・マダット・トバゴ
BE	ベルギー	GN	ギニア	ML	マリ	TT	トトロニダッド・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	UG	米国
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CA	カナダ	IL	イスラエル	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CF	中央アフリカ	IT	イスランド	NO	ノールウェー		
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボアール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SDE	スードアン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SEE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシャウ	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スリランカ		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SK	スロバキア		
DEES	エストニア	LS	レソト	SL	シェラ・レオーネ		
ES	スペイン						

明細書

非水電解液電池用セパレーター並びにそれを用いた非水電解液電池および非水電解液電池用セパレーターの製造方法

5

技術分野

本発明は、電池組立時の電池加工性に優れ、電極が外部短絡して発熱しても、セパレーターの収縮や燃焼、あるいは電極間の接触による内部短絡が発生せず、電池の発火を防止することができ、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が

10 得られる非水電解液電池用セパレーター並びにそれを用いた非水電解液電池および非水電解液電池用セパレーターの製造方法に関するものである。

背景技術

従来、リチウム二次電池などの非水電解液電池に用いられるセパレーターとしては、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィンからなる多孔質体が多く使用されている。例えば、非水電解液電池用セパレーターとして、特開平6-325747号公報に、極限粘度(η)が5 d1/g以上の高分子量ポリエチレンからなる微多孔性膜が開示されている。リチウム一次・二次電池などの電池セパレーターとして、特開平6-163023号公報には、ポリエチレンとエチレン-プロピレンラバーの混合物からなる微孔性多孔膜が開示されている。

20 これらのセパレーターは、電池の発火を防止するためにシャットダウン機能を有している。シャットダウン機能とは、電極が外部短絡し、大電流が流れて発熱した場合に、電池温度が180°Cまで達してLiが溶融し発火するのを防止する機能で、具体的には、Liが発火する以前にセパレーターが溶融し、その開孔部を目詰まりさせることによって、電池反応を停止させ、発熱を抑えるというもの

25 である。

例えば、ポリエチレンの多孔質体をセパレーターとして用いる場合は120°C付近で、また、ポリプロピレンの多孔質体をセパレーターとして用いる場合は140°C付近でシャットダウンが起こり、電池の発熱が止まり、温度上昇が抑えられるように設計されている。しかし、シャットダウン機能でおさまらない多大な

発熱状態となった場合は、セパレーターの溶融が進行してセパレーターの完全溶融や溶融による亀裂を生じ、電極間の接触が起こり、再び短絡電流が流れて発熱状態となり、発火に至るという問題を有している。

さらに、これらのセパレーターは、引裂強度や突刺強度が弱いため、電池組立5時に電極の突起物やはさみでセパレーターが突き破れたり、破断するなどの問題がある。

特開平5-151949号公報には、ポリオレフィン系の微多孔性薄膜とポリオレフィン系の不織布との積層体よりなり、積層体の薄膜および不織布構成材の融点よりも低温度で加熱加圧処理されている電池用多層式セパレータが開示され10ているが、積層体の素材がすべてポリオレフィン系であるため、耐熱性が悪く、シャットダウン機能ではおさまらない温度上昇が生じたときに内部短絡を防止することができない問題があった。

セパレーターの耐熱性を上げる手段としては、ガラス、アルミナ、セラミックスなどの無機物、耐熱性に優れる樹脂や纖維などを混合する方法が有効である。15しかし、これらの素材には概して電池特性に悪影響を及ぼす水酸基、シラノール基、カルボキシル基などの極性基が含まれるためこれらをそのまま用いることができない問題がある。

一方、セパレーターの強度を上げる手段としては、パルプを混合してパルプの絡み合いを利用する方法、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール20共重合体などで接着させ強度を出す方法、織布、不織布、紙などと複合化する方法などが有効である。しかし、パルプ、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコールには電池特性に悪影響を及ぼす水酸基が含まれており、織布、不織布、紙が電池特性に悪影響を及ぼす水酸基、シラノール基、カルボキシル基などの極性基を有する素材を含んで構成される場合には、これらを非水電解液電池用25セパレーターとして用いるとエネルギー密度やサイクル寿命などの電池特性が著しく低下する問題がある。

例えば、特開平7-220710号公報には、電池内部の温度上昇が危険域に達する前に正極と負極の間を閉塞するとともに、さらに温度が上昇した場合にセパレーターが破断する危険性を減少させ、正極、負極間を絶縁し続ける電池用セ

パレーターを提供することを目的とし、セルロース纖維を主成分とする紙と微細孔を備えたポリエチレン微細多孔膜との複合体からなることを特徴とする電池用セパレーターが開示されている。

また、特開平9-213296号公報には、良好なシャットダウン性および耐熱性を有する電池用セパレーターを提供することを目的とし、セルロース纖維及び保水度210%以上450%以下に微細化した熱溶融しない合成纖維フィブリルを混抄した抄紙シートからなる熱溶融しない微多孔層と、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔層とを重ねた積層構造のシートであることを特徴とする電池セパレーターが開示されている。

しかし、特開平7-220710号公報および特開平9-213296号公報のセパレーターはセルロース纖維に含まれる水酸基が電池特性に悪影響を及ぼすため、非水電解液電池用セパレーターとして用いるとエネルギー密度やサイクル寿命が著しく低下する問題があった。

特開平7-302584号公報には、正負極間が接触する内部短絡を防止するセパレーターを提供することを目的とし、平均纖維長さが0.2~1.5mmであり、平均纖維長径が0.05~1μmの有機合成高分子のミクロフィブリル化纖維を少なくとも50重量%用いた不織布からなることを特徴とする電池用セパレータが開示されている。

しかし、ミクロフィブリル化纖維が有機合成高分子からなるため、纖維自身の結着力が弱く、50重量%以上、特に100%用いて多孔質基材を作製すると、多孔質基材から該纖維が脱落したり、引裂強度や突刺強度が著しく弱く、電極との巻回性に問題があった。

特開平2-170346号公報には、アルカリ金属からなる負極と、上記負極とはセパレーターを介して設置された炭素を主構成材料とする多孔質成形体からなる正極と、正極活性物質であるオキシハロゲン化物が電解液溶媒として使用されている電解液を備えた無機非水電解液電池において、上記セパレーターがポリエチルアクリレートまたはエチルアクリレートとアクリロニトリルとの共重合体を主成分とし、有機シラン化合物を含有するバインダーを使用したガラス纖維不織布からなる無機非水電解液電池が開示されている。

この場合、有機シラン化合物は、ガラス纖維不織布の引張強度を上げるために使用するバインダーに添加し、バインダーとガラス纖維との結着力を向上させ、ガラス纖維不織布の引張強度をより強くさせる目的で用いられている。

ここでいうガラス纖維不織布とは、ガラス纖維主体の不織布であるため、バインダーで引張強度を上げると、同時に剛度も上がるため、折れやすく電極との巻回性が悪く、電池加工性に劣る問題がある。

また、有機シラン化合物の効果として、有機シラン化合物の一部が電解液中に溶出して、正極活物質であるオキシハロゲン化物が負極のアルカリ金属と反応して負極表面に生成するアルカリ金属のハロゲン化物被膜が緻密化するのを防止し、10 高温または長期間貯蔵後の放電初期の電圧低下を抑制することができるというものである。

従って、非水電解液電池用セパレーターを構成する多孔質基材に有機金属化合物を付着させたり、被膜を形成させてセパレーターの耐熱性を向上させ、且つ電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖してエネルギー密度やサイクル寿命などの15 電池特性を向上させるものとは明確に異なる。

特開平6-196199号公報には、負極にデンドライトが発生しても電池内部で負極と正極が短絡するのを防止することができる二次電池を提供することを目的とし、負極活物質から構成される負極と、正極活物質から構成される正極と、前記正極活物質と負極活物質とをセパレーターによって分離した二次電池であって、前記正極と前記負極の間に少なくとも多層金属酸化物を有する二次電池が開示されている。

これは、二分子膜形成化合物を鋳型に形成した多層金属酸化物フィルムをセパレーターの一部に用いることにより、負極にデンドライトが発生しても電池内部で負極と正極が短絡するのを抑えることができるというもので、多層金属酸化物25 フィルム自体がセパレーターの役目を果たす。しかし、強度が著しく弱いため実際にはそれ単独ではセパレーターとして使用することができず、一般的なセパレーターや多孔質基材を支持体として用い、その一部に多層金属酸化物フィルムを形成させたり、多層金属酸化物フィルムを他のセパレーターで挟んで使用せざるを得ない。そのため、支持体として利用できるセパレーターや多孔質基材として

は現有のポリオレフィン樹脂やフッ素樹脂からなるものに制限される問題と、それが故に引裂強度や突刺強度が弱く電池組立時にセパレーターが突き破れたり、破断することがあり、また、耐熱性が悪かったり、十分なエネルギー密度が得られないなど諸特性に問題が生じることがあった。

5 また、この多層金属酸化物フィルム自体がセパレーターであり、非水電解液電池用セパレーターを構成する多孔質基材に含有される水酸基、シラノール基、カルボキシル基などの極性基と有機金属化合物を直接、反応、結合させて多孔質基材に付着させたり、被膜を形成させてセパレーターの耐熱性を向上させ、且つエネルギー密度、サイクル寿命などの電池特性を向上させるものとは明確に異なる。

10 特開平 6 - 1 6 8 7 3 9 号公報には、負極、セパレーター、正極、電解質、集電体と、電池ケースから少なくとも形成された二次電池において、少なくとも負極に対向する面の正極表面が電池反応に関与するイオンを透過できる絶縁体、半導体、絶縁体と半導体の複合体から選択される膜で一層または二層以上被覆されている二次電池が開示されている。

15 これは、正極表面に電池反応に関与するイオンを透過できる絶縁体、半導体、絶縁体と半導体の複合体の被膜を形成させ、充電時にリチウムあるいは亜鉛のデンドライトが成長しても負極と正極が短絡するのを抑えるためのもので、非水電解液電池用セパレーターを構成する多孔質基材に有機金属化合物を付着させたり、被膜を形成させてセパレーターの耐熱性を向上させ、且つ電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖してエネルギー密度やサイクル寿命などの電池特性を向上させるものとは明確に異なる。

20 特開平 8 - 2 5 0 1 0 1 号公報には、耐薬品性、耐熱性及び親水性に優れ、濡れムラがなく、電気化学反応装置特性の向上を図ることができるセパレーターを提供することを目的とし、連続細孔を有する高分子多孔質体の少なくともその微細纖維、微小結節あるいは孔壁の面を、加水分解性金属含有有機化合物のゲル化反応によって形成された金属酸化物含水ゲルの乾燥体よりなる金属酸化物によって被覆した金属酸化物複合化高分子多孔質体からなることを特徴とする電気化学的反応装置用セパレーターが開示されている。

これは金属酸化物にわずかな水分が含まれているため、該セパレーターを非水

電解液電池用セパレーターとして用いると、金属酸化物に含まれている水分の影響により、エネルギー密度やサイクル寿命が低下する問題があった。

特開平3-124865号公報には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランから選ばれる1種又は2種以上の混合物と酸と水からなる加水分解縮合物で結合してなる耐熱性繊維不織布が開示されている。また、特開平5-64712号公報には、別用途であるが、アルコキシシランより生成した縮合物を濾紙総重量を基準として1~7重量%含有してなる耐熱性エアフィルタ用ガラス繊維濾紙が開示されている。特開平7-328355号公報には、別用途であるが、加水分解性基を有するオルガノシランによりガラス繊維が表面処理されたガラス繊維製除塵フィルターが開示されている。

これらの耐熱性繊維不織布、耐熱性エアフィルタ用ガラス繊維濾紙、ガラス繊維製除塵フィルターは、非水電解液電池セパレーターとして用いるには、電池組立時の加工性に問題があった。すなわち、層間強度、耐折強度が弱いため、電極と一緒に巻回すると電極の突起部分やはすみで突き破れたり、破断しやすいばかりでなく、摩擦や衝撃で発塵しやすく、一度折り目がつくと容易に切断してしまうなどの問題があった。たとえ巻回できたとしてもこれらは層間剥離しやすく、厚みが不均一になったり、柔軟性に欠けるため、電極との密着性が悪く、電極とのずれや空隙が生じ、電池内の電気抵抗が不均一になるため、そのままでは非水電解液電池セパレーターとして使用することはできなかった。

一方、本発明者らは、先に国際公開番号WO/96/30954により非水電解液電池セパレーター用不織布およびそれを用いた非水電解液電池を出願している。同号における非水電解液電池セパレーター用不織布は、抄紙方向の膜厚むらの指數 $R_{p\ y}$ が1000mV以下であり、電極との密着性が良好で、かつ電極との巻回性などの電池加工性に優れ、また電極が外部短絡して発熱しても、不織布の収縮や燃焼によって引き起こされる電極間の接触による内部短絡が発生せず、電池の発火を防止することができ、電池保存特性も優れることを特徴とする。

しかし、同号の非水電解液電池セパレーター用不織布であっても、未だ満足すべきエネルギー密度とサイクル寿命が得られていなかった。

本発明は、従来技術に見られる上記問題点を解決するものである。即ち、本発明の目的は、電池組立時にセパレーターが破れたり、電極とセパレーターの間にずれや空隙が生じることが無く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れ、また電極が外部短絡してもセパレーターが収縮や燃焼、または電極間の接触による5 内部短絡が発生せず、電池の発火を防止することができ、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が得られる非水電解液電池用セパレーター並びにそれを用いた非水電解液電池および非水電解液電池用セパレーターの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、本発明に至った10 ものである。

発明の開示

即ち、本発明は、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなる非水電解液電池用セパレーターに係わる。

15 多孔質フィルムのASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径は10 μm以下であることが好ましい。

多孔質基材のASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径は20 μm以下であることが好ましい。

20 不織布または紙のASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径は20 μm以下であることが好ましい。

多孔質基材は、無機纖維を含有することが好ましい。

無機纖維は、二酸化珪素(SiO₂に換算して)を99重量%以上含有するシリカガラス、または酸化ナトリウム(Na₂Oに換算して)を1重量%以下含有するEガラスからなるマイクロガラス纖維であることが好ましい。

25 有機纖維の少なくとも1種は、融点もしくは熱分解温度が250°C以上である耐熱性の有機纖維であることが好ましい。

有機纖維の少なくとも一部は纖維径1 μm以下にフィブリル化されていることが好ましい。

少なくとも一部が纖維径1 μm以下にフィブリル化された有機纖維は、植物纖

維、植物纖維パルプ、微生物が產生するバクテリアセルロース、レーヨン、ポリオレフィン纖維、ポリアミド纖維、アラミド纖維、ポリアリレート纖維から選ばれる1種以上であることが好ましい。

多孔質基材は、ポリビニルアルコールを含有することが好ましい。

5 多孔質基材は、加圧処理または加圧熱処理されてなることが好ましい。

有機金属化合物は、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ジルコアルミネート化合物から選ばれる1種以上であることが好ましい。

有機金属化合物が、有機珪素化合物であることが好ましい。

10 有機珪素化合物が、塩素基、フッ素基、アセトキシ基、アルコキシ基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリル基から選ばれる加水分解性基または官能基を1種以上有するオルガノシラン、またはオルガノポリシロキサンから選ばれる1種以上であることが好ましい。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物の溶液が含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触され、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させられることを特徴とする。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上の多孔質基材

20 (A)、または(A)と有機纖維を含有しない多孔質基材(B)に予め有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触され、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させた後、(A)の組み合わせ、または(A)と(B)の組み合わせからなる複合体(C)にされる。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上の多孔質基材(A)の組み合わせ、または(A)と有機纖維を含有しない多孔質基材(B)の組み合わせからなる複合体(C)にした後、該複合体(C)に有機金属化合物の溶液が含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触され、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着される。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触され、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着される。

5 本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙し、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着される。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着される。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、多孔質基材は
15 加圧処理または加圧熱処理される。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの製造方法においては、加圧処理または加圧熱処理してA S T M F - 3 1 6 - 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 2 0 μm 以下にする。

発明の実施の最良の形態

20 以下、本発明の非水電解液電池用セパレーターについて詳細に説明する。

本発明において用いられる多孔質基材は、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上を含有してなるものである。即ち、該基材はこれらの単体、これらの組み合わせからなる複合体、これらの内 1 種以上と有機纖維を含有しない多孔質基材との複合体である。

25 本発明において用いられる多孔質フィルムを構成する素材としては、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

本発明において用いられる多孔質フィルムとしては、A S T M F - 3 1 6 - 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 0 μm 以下のものが好ましい。多孔質シートの孔は Z 方向に直線的に最短距離で貫通しているため、

最大孔径が 10 μm より大きいと、充放電の繰り返しで発生したデンドライトや何らかの衝撃で脱落した電極活物質がセパレーターの孔を通って容易に貫通してしまい、内部短絡の原因になる。従って、イオン透過さえできれば孔径は小さい方が良いが、必要以上に小さいと電解液の浸透性や保持力が著しく低下し、電池

5 特性の著しい低下を来すため、0.001 μm 以上であることが好ましい。

本発明において用いられる織布、不織布、紙は多孔質フィルムとは違って、孔が直線的ではなく、複雑に入り組んでできている。特に不織布と紙の孔は、纖維の無秩序な配向や絡み合いの効果により複雑な経路でできているため、多孔質フィルムよりもデンドライトや脱落した電極活物質が貫通しにくい。

10 本発明において用いられる織布や不織布に含有される有機纖維としては、木材パルプ、非木材パルプ、レーヨン、セルロース、キュプラ、ポリノジック、アセテート、アクリル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルサルファン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体などの樹脂からなる単纖維または複合纖維、各種熱融着纖維などが挙げられる。

15 本発明において用いられる不織布を構成する素材としては、有機纖維の他に、ガラス纖維、マイクロガラス纖維、アルミナ纖維、アルミナ・シリカ纖維、セラミックス纖維、ジルコニア纖維、ロックウール、チラノ纖維、炭化珪素纖維、チタン酸カリウム纖維、アルミナウィスカ、ホウ酸アルミウィスカ、コロイダルアルミナ、コロイダルシリカ、エポキシ樹脂、フッ素樹脂など耐熱性に優れる無機纖維、無機添加剤、樹脂も挙げられる。

20 本発明において用いられる紙としては、木材パルプ、わら、バガス、楮、みつまた、マニラ麻、エスペルト、コットンリンター、ガンピ、ジュート、竹、葦、パピルス、ケナフ、ラミーなどの非木材纖維や非木材パルプを主体とするいわゆる紙やろ紙などが挙げられる。

25 本発明において用いられる不織布や紙は、極性基の封鎖効果を著しく低減させない程度であれば、不織布や紙の強度を上げる目的で酢酸ビニル系、塩化ビニル系、ポリビニルアルコール系、ポリビニルアセタール系、アクリル系、ポリアミド系、エチレンー酢酸ビニル共重合体の熱可塑性樹脂、ユリア系、メラミン系、

フェノール系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアロマティック系、レゾルシノール系の熱硬化性樹脂、クロロプロレン系、ニトリルゴム系、ブチルゴム、ポリプロピレン系、シリコーンゴム系のエラストマーなどの各種接着剤を含有しても良い。

5 本発明に用いられる多孔質基材が、不織布または紙からなる場合には、孔が纖維の無秩序な配向と複雑な絡み合いでできているため電解液保持性に優れ、デンドライトや脱落した電極活物質が多孔質基材を貫通しにくく、耐熱性に優れ、内部短絡の発生を防止することができるだけでなく、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られるため好ましい。

10 本発明における多孔質基材が、特に、不織布からなる場合には、電解液に浸漬した後の多孔質基材の膨潤が少なく寸法安定性に優れるため、電池に組み込む電極面積を稼ぐことができ、高容量の非水電解液電池を作製することができるため好ましい。

本発明における多孔質基材が、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、電解液保持性に優れ、充放電が安定して繰り返されるため、優れたサイクル寿命と電池保存性が得られる。

本発明に用いられる不織布、紙の孔径としては、目視で判別できる大きさ以下であれば良く、特に限定されるものではないが、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

最大孔径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合には、電解液保持性にも優れ、充放電が安定して繰り返されるため、優れたサイクル寿命と電池保存性が得られる。

25 本発明に用いられる有機纖維を含有しない多孔質基材としては、無機纖維、無機粉体、樹脂などで構成される不織布やマットが挙げられる。

本発明における多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙の組み合わせからなる複合体、これらの内1種以上と有機纖維を含有しない多孔質基材との組み合わせからなる複合体とは、層間を接着させずに多層体にしたもの、層

間を部分または全面で接着させて多層体にしたものを指し、目的に応じて組み合わせることができる。

本発明における多孔質基材が、これらの複合体からなる場合には、多機能の非水電解液電池用セパレーターが得られる。

5 例えば、本発明に用いられる多孔質基材が、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂からなる多孔質フィルムと紙または耐熱性に優れる不織布との複合体からなる場合には、多孔質フィルムのシャットダウン機能と紙または不織布の耐熱性を兼ね備えた安全性の高い非水電解液電池用セパレーターが得られる。

また、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂からなる多孔質フィルムが織布、
10 不織布、紙と部分または全面で接着されて複合化された場合には、多孔質フィルムのシャットダウン機能を有し、強度が強く電極との巻回性が良好で電池加工性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明に用いられる多孔質基材が、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂を主体として構成された不織布と紙または耐熱性に優れる不織布との複合体からなる場合にも、ポリプロピレンやポリエチレンによるシャットダウン機能と紙または不織布の耐熱性を兼ね備えた安全性の高い、且つ強度が強く電極との巻回性が良好で電池加工性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明に用いられる多孔質基材が、特に、不織布を含む場合には、優れた電解液保持性、優れた引裂強度や突刺強度、耐熱性、電解液浸漬後の優れた寸法安定性など多機能の非水電解液電池用セパレーターが得られるため好ましい。

本発明における有機纖維を含有する多孔質基材中の有機纖維の含有量としては、5～100重量%であることが好ましく、10～100重量%であることがより好ましい。有機纖維の含有量が10重量%未満、特に5重量%未満では、多孔質基材の厚みを薄くしにくく、耐折強度や突刺強度が弱く、電極との密着性や巻回性に問題が生じる傾向にある。

本発明に用いられる無機纖維としては、アルミナ纖維、アルミナ・シリカ纖維、ロックウール、ガラス纖維、マイクロガラス纖維、ジルコニア纖維、チタン酸カリウム纖維、アルミナウィスカ、ホウ酸アルミウィスカなどが挙げられる。

アルミナ纖維、アルミナ・シリカ纖維、ロックウールとしては厚みが均一な非

水電解液電池用セパレーターを作製するために、纖維径が数 μm 以下で、纖維長が数十～数百 μm のものが好ましい。纖維径は 3 μm 以下であることがより好ましい。

アルミナ纖維は、アルミナを主成分とする纖維である。アルミナ纖維を製造する方法としては、アルミニウム塩の水溶液と水溶性ポリシロキサンを混合した紡糸液を紡糸し、これを空気中で 1000 °C 以上に焼成する無機塩法、アルミナゾルやシリカゾルを紡糸して焼成するゾル法、ポリアルミノキサンを含む溶液に珪酸エステルを混合したものを乾式紡糸し、得られた前駆体纖維を空気中で 1000 °C 以上に焼成する前駆ポリマー法、0.5 μm 以下の $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粉を含むスラリーを乾式紡糸し、得られた前駆体纖維を 1000 °C 以上に焼成し、さらに 1500 °C のガス炎中を通して結晶粒子を焼結させるスラリー法が挙げられる。

アルミナ纖維とは、例えば、ICI 社（英国）から”サフィル”、電気化学工業社から”デンカアルセン”の名称で市販されているものである。

アルミナ・シリカ纖維は、アルミナ含量 40～60%、シリカ含量 60～40% の纖維で、例えば、以下の方法で製造される。カオリン仮焼物、ボーキサイトアルミナ、ケイ砂、ケイ石粉などのアルミナ・シリカ原料に、場合によってはホウ酸ガラス、ジルコニア、酸化クロムなどを加え、これを高温で溶融し、圧縮空気またはスチームジェットを吹き付けるブローイング法あるいは高速回転するローターの遠心力を利用するスピニング法により纖維化する。

ロックウールは、例えば以下の方法で製造される。高炉スラグを主原料とし、これに珪石、ドロマイ特、石灰岩等を添加して電気炉中 1500～1600 °C 加熱熔融し、得られた均一融液を 1400 °C で高速回転体に落下させ纖維化する。

マイクロガラス纖維とは、蒸気吹付法、スピニング法、火焰挿入法、ロータリ一法などで製造される極細ガラス纖維であり、平均纖維径が、一般的には 5 μm 以下であるものを指している。

マイクロガラス纖維としては、二酸化珪素 (SiO_2)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カルシウム (CaO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化カリウム (K_2O) などを構成成分とするボロシリケートガラスからなるもの、酸化ナトリウムをほとんど含まない E ガラス

からなるもの、高純度二酸化珪素からなるシリカガラスからなるものが挙げられるが、ナトリウムは電極活物質であるリチウムと置換し、非水電解液電池の長期保存中に容量が減少する原因となるため、Eガラスまたはシリカガラスからなるマイクロガラス纖維が好ましい。

5 酸化ナトリウムなどを含有しないE—ガラスからなるマイクロガラス纖維としては、例えば、S C H U L L E R社（米国）から市販されている”E—F I B E R”が挙げられる。

シリカガラスからなるマイクロガラス纖維としては、特に二酸化珪素（S i O₂に換算して）を9 9重量%以上含有するシリカガラスからなるマイクロガラス纖維が好ましい。このようなマイクロガラス纖維としては、例えば、S C H U L L E R社（米国）から”Q—ファイバー”の名称で市販されている。

マイクロガラス纖維の平均纖維径については、好ましくは3 μm以下である。より細い平均纖維径のマイクロガラス纖維を用いることにより、ピンホールと呼ばれる直徑数十μmから数百μm程度の穴も生じることもなく、均一性の高い不15 織布を作製することができる。

ここで、マイクロガラス纖維に代えて、平均纖維径の太いガラス纖維を用いた場合には、厚みが不均一で、数多くのピンホールを有する多孔質基材となり、これを非水電解液電池用セパレーターとして使用すると、その幅方向の電気抵抗も不均一になり、ピンホールに起因する電極間の短絡を起こすことにもなる。

20 本発明における多孔質基材中の無機纖維の含有量としては、特に制限はないが、9 5重量%以下であることが好ましく、特に5 0重量%以下であることが好ましい。5 0重量%、特に9 5重量%より多いと、多孔質基材の耐折強度や層間強度などが弱くなり、電極との巻回性に問題が生じるため好ましくない。

本発明における多孔質基材が、これら無機纖維を含有する場合には、高温下での寸法安定性が増すため、さらに耐熱性に優れた非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明に用いられる耐熱性の有機纖維とは、2 5 0 °Cでも溶融、分解せず、2 0 0 °Cの高温雰囲気下で1ヶ月以上保存しても劣化が少ない纖維のことをいう。

具体的には、ポリアリレート纖維、ポリフェニレンサルファイド纖維、ポリエ

一テルケトン繊維、ポリイミド繊維、ポリエーテルサルホン繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリアミドイミド繊維、ポリエーテルイミド繊維などが挙げられる。

本発明に用いられる多孔質基材が、融点もしくは熱分解温度が250°C以上で5ある耐熱性の有機繊維を含有してなる場合には、含有しない場合に比較して高温下での寸法安定性が増すため、耐熱性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明に用いられる少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された有機繊維としては、フィブリル化できる繊維であれば特に限定されるものではないが、植物繊維、植物繊維パルプ、微生物が產生するバクテリアセルロース、レーヨン、ポリオレフィン繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリアリレート繊維が好ましい。

本発明における植物繊維、植物繊維パルプとしては、木材パルプ、わら、バガス、楮、みつまた、マニラ麻、エスパルト、コットンリンター、ガンピ、ジュート、竹、葦、パピルス、ケナフ、ラミーなどの非木材繊維や非木材パルプが挙げられる。

本発明における微生物が產生するバクテリアセルロースとは、セルロースおよびセルロースを主鎖としたヘテロ多糖を含むものおよび $\beta-1,3$ 、 $\beta-1,2$ 等のグルカンを含むものである。ヘテロ多糖の場合のセルロース以外の構成成分20はマンノース、フラクトース、ガラクトース、キシロース、アラビノース、ラムノース、グルクロン酸等の六炭糖、五炭糖および有機酸等である。これらの多糖は单一物質で構成される場合もあるが、2種以上の多糖が水素結合などで結合して構成されている場合もあり、いずれも利用できる。

本発明における微生物が產生するバクテリアセルロースは上記のようなもので25あればいかなるものでも良い。

このようなバクテリアセルロースを產生する微生物としては特に限定されるものではないが、アセトバクター・アセチ・サブスピーシス・キシリナム(Acetobacter aceti subsp. xylinum) ATC C 10821、同パストウリアン(A. pasteurian)、同ランセン

ス (A. rancens) 、サルシナ・ベントリクリ (Sarcina ventriculi) 、バクテリウム・キシロイデス (Bacterium xyloides) 、シュードモナス属細菌、アグロバクテリウム属細菌等でバクテリアセルロースを産生するものを利用することができる。

これらの微生物を培養してバクテリアセルロースを生成蓄積させる方法は細菌を培養する一般的方法に従えばよい。すなわち、炭素源、窒素源、無機塩類、その他必要に応じてアミノ酸、ビタミン等の有機微量栄養素を含有する通常の栄養培地に微生物を接種し、静置または緩やかに通気攪拌を行う。

10 次いで、生成蓄積されたバクテリアセルロースを離解し、水性スラリーとする。離解は回転式の離解機あるいはミキサー等で容易にできる。このようにして得られたバクテリアセルロース離解物は他のセルロース纖維よりも纖維間の結合能力が非常に高いため、他の有機纖維や無機纖維に対して少量混合するだけで強度の強い多孔質基材を得ることができる。

15 本発明に用いられる多孔質基材が、微生物が産生するバクテリアセルロースを含有してなる場合には、特に機械的強度が強く、電池組立時の電池加工性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明に用いられる少なくとも一部が纖維径 $1 \mu\text{m}$ 以下にフィブリル化された有機纖維としては、既にフィブリル化されている市販のフィブリル化纖維をそのまま用い、パルパーなどを用いて離解するだけでも良いが、フィブリル化していない纖維を予め高圧均質化装置を用いて、フィブリル化しても良い。この場合も、少なくとも一部が纖維径 $1 \mu\text{m}$ 以下にフィブリル化されていれば良い。

高圧均質化装置を用いてフィブリル化する場合は、例えば以下のようにして行う。

25 纖維長 5 mm 以下、好ましくは 3 mm 以下に切断した有機纖維を原料とし、これを水に分散させて懸濁液とする。懸濁液の濃度は重量百分率で最大 25% 、好ましくは $1 \sim 10\%$ であり、さらに好ましくは、 $1 \sim 2\%$ である。この懸濁液をエマルジョンや分散体製造用の高圧均質化装置に導入し、少なくとも 100 kg/cm^2 、好ましくは $200 \sim 500 \text{ kg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $400 \sim 500$

kg/cm²の圧力を加え、繰り返し均質化装置に通過させる。この間に高速で器壁に衝突させ、急速に減速されることにより生じる剪断力が有機纖維に加えられるが、その効果は主として纖維軸と平行な方向に引き裂き、ほぐすような力として与えられ、次第にフィブリル化される。

5 本発明に用いられる多孔質基材中の少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化された有機纖維の含有量としては、該纖維が天然纖維または微生物が產生するバクテリアセルロースの場合には、特に制限はないが、該纖維が合成高分子からなる場合には、50重量%未満であることが好ましい。

本発明における少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化された有機
10 纖維が天然纖維または微生物が產生するバクテリアセルロースの場合には、水素結合による該纖維の自己結着力が強いため、該纖維 100重量%でも強度に優れる多孔質基材が得られる。

一方、本発明における少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化された有機纖維が合成高分子からなる場合には、該纖維自身の結着力が弱く、50重量%以上、特に 100重量%用いて多孔質基材を作製すると、多孔質基材から該纖維が脱落したり、引裂強度や突刺強度が著しく弱く、電極との巻回性に問題が生じる傾向にある。

本発明に用いられる多孔質基材に含有される有機纖維の少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されている場合には、ピンホールを生じることもなく、機械的強度が向上するため、電池組立時の電極との巻回性などの電池加工性に優れた非水電解液電池用セパレーターを作製することができる。

本発明におけるポリビニルアルコールとしては、粉末状や纖維状のものがあり、どちらを使用しても良い。粉末状のものは水溶液にして多孔質基材に含浸、塗布、噴霧などの方法で接触させた後、乾燥することにより多孔質基材表面に被膜を形成させることができる。

纖維状のものは他の纖維と混合した水性スラリーを作製し、湿式抄紙法などで抄紙した後、乾燥することにより被膜を形成させることができる。例えば、クラレ社製のビニロン纖維が挙げられる。

本発明における多孔質基材中のポリビニルアルコールの含有量としては、50

重量%以下であることが好ましく、特に30重量%以下であることが好ましい。

ポリビニルアルコールの含有量が30重量%、特に50重量%より多いと、多孔質基材表面に形成される被膜面積が大きくなりすぎて、イオン透過に必要な孔が偏在しやすく、場合によっては、多孔質基材がフィルム状になってしまい、孔がつぶれてしまうことがある。

ポリビニルアルコールは結着剤として作用し、多孔質基材を構成する有機纖維、無機纖維などと強く結着するため、引張強度、引裂強度、突刺強度などの機械的強度に優れた非水電解液電池用セパレーターが得られるだけでなく、熱により該セパレーター表面に被膜を形成するため、孔径を小さくすることができ、より薄い非水電解液電池用セパレーターを得ることができる。

本発明における熱融着纖維としては、纖維自身が熱により一部または全部溶融して纖維間の結着力を生じせしめる熱溶融タイプ、纖維自身が水または熱水に一部または全部溶解し、乾燥過程で纖維間に結着力を生じせしめるタイプなどがあり、目的に応じて単独または2種以上混合して用いられる。

具体的な例としてはポリビニルアルコール纖維、ポリエステル纖維、ポリプロピレン纖維、ポリエチレン纖維、ポリエチレンとポリプロピレンからなる複合纖維、ポリプロピレンとエチレン-ビニルアルコール共重合体からなる複合纖維などが挙げられる。

本発明に用いられる有機金属化合物としては、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ジルコアルミニート化合物、有機スズ化合物、有機カルシウム化合物、有機ニッケル化合物などが挙げられるが、これらの中でも有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ジルコアルミニート化合物は電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果に優れるため好ましい。

これらの中でも特に、有機珪素化合物は、水系でも容易に取り扱うことができ、乾燥または加熱硬化したときの被膜形成能に優れ、極性基の封鎖効果が大きいため好ましい。

本発明に用いられる有機珪素化合物としては、塩素基、フッ素基、アセトキシ基、アルコキシ基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリ

ル基から選ばれる加水分解性基または官能基を1種以上有するオルガノシラン、またはオルガノポリシロキサンが好ましい。

このようなオルガノシランとしては、例えば、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、オクタデシルトリクロロシラン、トリメチルクロロシラン、t-ブチルメチルクロロシラン、ジクロロエチルフェニルシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロジフルオロメチルシラン、ジクロロジフルオロメチルシラン、ジクロロジフルオロプロピルシランなどのオルガノハロシラン、アセトキシトリメチルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、アセトキシトリプロピルシラン、エチルトリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシランなどのオルガノアセトキシシラン、メトキシトリメチルシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ウンデシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、トリデシルトリエトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ペンタデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘプタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ノニル

トリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ウンデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、トリデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、ペンタデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘptaデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどのオルガノアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザンなどのオルガノシラザン、トリメチルシリルイソシアネート、ジメチルシリルイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネート、ビニルシリルトリイソシアネート、フェニルシリルトリイソシアネート、テトライソシアネートシラン、エトキシシラントリイソシアネートなどのイソシアネートシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノメチル)-γ-アミノプロピロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤が挙げられるが、これら記述物に限定されるものではない。

オルガノポリシロキサンとしては、メチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルポリシクロシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン、メチルスチレン変成シリコーン、長鎖アルキル変成シリコーン、ポリエーテル変成シリコーン、アミノ変成シリコーン、カルビノール変成シリコーン、エポキシ変成シリコーン、カルボキシル変成シリコーン、メルカプト変成シリコーン、メタクリル変成シリコーンなどが挙げられるが、これら記述物に限定されるものではない。

本発明における有機珪素化合物は、水、エタノール、メタノール、クロロホル

ムなどの溶液に溶解させ、加水分解または縮合させて用いられる。

有機珪素化合物は加水分解することによって水酸基やシラノール基などの極性基と反応するようになる。また、有機珪素化合物同士の縮合も進行しオリゴマー化するため、被膜を形成して付着させることができる。

5 本発明においては、有機珪素化合物の加水分解または縮合を促進するため、アルカリや酸を触媒として用いても良い。

本発明に用いられる有機チタン化合物としては、テトラメトキシチタン、ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラキス

10 （2-エチルヘキシルオキシ）チタン、テトラメチルチタネート、テトラステアリルオキシチタンなどのチタンアルコキシド、ポリヒドロキシチタンステアレート、ポリイソプロポキシチタンステアレートなどのチタンアシレート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、チタンラクテート、イソプロポキシ（2-エチル-1、3-ヘキサンジオラト）チタン、ジ（2-エチルヘキソキシ）ビス（2-エチル-1、3-ヘキサンジオラト）チタン、ジ-*n*-ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトラアセチルアセトネートチタンなどのチタンキレート、トリー-*n*-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、テトラ-*n*-ブトキシチタンポリマー、チタンホスフェートポリマーなどのチタンポリマーが挙げられるが、これら記述物に限定されるものではない。

20 本発明における有機チタン化合物は加水分解物にして用いられる。具体的には、これら有機チタン化合物を水や有機溶媒に溶解させたものを指す。有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、ヘキサン、トルエン、ベンゼンなどが用いられる。

25 例えば、チタンアルコキシドが加水分解すると酸化チタンが析出する。チタンアシレートは、加水分解されないアシル基が残存し、これが長く配列して表面を被覆する。低級アシレートは縮合してポリマー化する。チタンキレートは、チタンアルコキシドより加水分解されにくいが、チタンアルコキシドと同様の反応をする。

従って、これら有機チタン化合物の加水分解物を非水電解液電池用セパレータ

ーに付着させると、酸化チタンの被膜や有機基を有する有機チタン化合物の被膜が形成される。

本発明に用いられる有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリセカンダリーブトキシド、アルミニウムエチレート、

5 アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられるが、これら記述物に限定されるものではない。

10 本発明に用いられる有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムn-プロポキシド、ジルコニウムn-ブトキシド、ジルコニルアセテート、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテートなどが挙げられるが、

15 これら記述物に限定されるものではない。

本発明に用いられる有機ジルコアルミネート化合物としては、ジルコアルミネートカップリング剤が挙げられる。

これら有機金属化合物を付着させることにより、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖することができるため、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が得られるだけでなく、有機金属化合物が被膜を形成して付着するため、非水電解液電池用セパレーターの耐熱性が向上する。

例えば、有機珪素化合物を均一に付着させた非水電解液電池用セパレーターを500°Cの高温下に長時間放置しても、珪素に結合している有機分が酸化劣化するだけで無機のシリカが残存するため、たとえ、該非水電解液電池用セパレーターからなるセパレーターがそのような高温状態におかれたとしてもシリカがセパレーターの形状を維持する機能を果たし、特に非水電解液電池用セパレーター内部に残存するシリカによってZ方向の収縮が抑えられるため、耐熱性に優れ、電極の内部短絡を防止することができる非水電解液電池用セパレーターが得られる。また、非水電解液電池用セパレーター全体に有機珪素化合物が均一に付着してい

なくても、有機珪素化合物を付着させた素材が含まれている場合など、部分的に有機珪素化合物が付着していれば、有機珪素化合物が付着していない場合よりも非水電解液電池用セパレーターの耐熱性が向上する。有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物についても有機珪素化合物と同様の
5 効果が得られる。

これら有機金属化合物は1種類だけでも良いが、2種類以上の混合物としても使用できる。また、1種類もしくは2種類以上の混合物を多孔質基材に付着させた後、さらに別の有機金属化合物を付着させても良い。

本発明における非水電解液電池用セパレーターは以下の方法で製造される。

10 即ち、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して付着させる。

本発明における多孔質基材が複合体である場合には、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上の多孔質基材（A）、また
15 は（A）と有機纖維を含有しない多孔質基材（B）に予め有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させた後、（A）の組み合わせ、または（A）と（B）を組み合
わせて複合体（C）にする。

また、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上の多孔質基材（A）の組み合わせ、または（A）と有機纖維を含有しない多孔質基材（B）の組み合わせからなる複合体（C）にした後、該複合体（C）に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる方法でも良い。

本発明における複合体（C）を製造する方法としては、多孔質フィルム、織布、不織布、紙を目的に応じて組み合わせ、電池組立時に層間を接着させずに積層して電極と巻回する方法と、層間を部分または全面を接着させて多層体にする方法がある。

本発明における多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙を組み合
わせて接着させる方法としては、熱カレンダー、熱ソフトカレンダー、熱エン

ボッシングカレンダーなどを用いて加圧熱処理する方法やホットメルト接着剤、割布、糊布、ポリエチレン微粒子などを用いて加圧熱処理する方法が有効である。

同様に、本発明における多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上と有機纖維を含有しない多孔質基材を組み合わせて接着する方法も、熱カレンダー、熱ソフトカレンダー、熱エンボッシングカレンダーなどを用いて加圧熱処理する方法やホットメルト接着剤、割布、糊布、ポリエチレン微粒子などを用いて加圧熱処理する方法が有効である。

本発明における多孔質基材を加圧熱処理して作製する場合の処理温度は、多孔質基材に含まれる樹脂または有機纖維の種類によって異なり、樹脂または有機纖維の T_g 以上融点以下の温度で処理される。熱カレンダーおよび熱ソフトカレンダーを用いて加圧熱処理する場合は、多孔質基材の全面で接着されるため、電極との巻回時に層間剥離することがなく好ましい。熱エンボッシングカレンダーを用いて加圧熱処理する場合は、エンボスパターンに従って部分接着されるため、多孔質基材の透気度を大きく低下させずに複合化することができ、十分な接着面積が得られれば電極との巻回時に層間剥離しない強度が得られるため好ましい。

また、ホットメルト接着剤をシート状にしたものや、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などからなる割布や糊布、ポリエチレン微粒子などを用い、加圧熱処理して部分的に接着させることにより、多孔質基材の透気度を大きく低下させずに複合化できるため好ましい。

これらの場合以外にも、不織布同士、紙同士、不織布と紙を接着させる方法としては、湿式抄紙法で抄き合わせて多層にし、乾燥または加熱硬化して接着させる方法や高圧柱状水を噴射させて水流交絡させる方法が有効である。

本発明における非水電解液電池用セパレーターが、不織布または紙からなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなる場合には、市販の不織布や紙、出来合いの不織布や紙に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させれば良いが、特に、以下の方法で製造することによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を効率良く封鎖することができる。

即ち、湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合

物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる。

湿式抄紙法で製造することによって、従来のセパレーターよりも引裂強度や突刺強度に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

5 湿式抄紙法で用いられる抄紙機としては、長網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機、さらには2種以上を組み合わせたコンビネーションマシンなどが挙げられる。

本発明においては、有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラ

10 リーを湿式抄紙し、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させることによって、纖維同士の結着点にも均一に有機金属化合物が付着するため、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果が大きくなる。

本発明においては、有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラ

15 リーを湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させることによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果がさらに増し、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命の非水電解液電池用セパレーターが得られる。

20 特に、非水電解液電池用セパレーターを構成する材料として、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を有する少なくとも一部が纖維径1μm以下にフィブリル化された有機纖維が含まれる場合には、該纖維を含む纖維スラリーに有機金属化合物を混合して叩解または離解することによって、該纖維全体に均一に有機金属化合物が付着するため、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果が大きい。

25 本発明における纖維スラリーには、極性基の封鎖効果を著しく低減させない程度であれば、多孔質基材の強度を上げる目的で酢酸ビニル系、塩化ビニル系、ポリビニルアルコール系、ポリビニルアセタール系、アクリル系、ポリアミド系、エチレン-酢酸ビニル共重合体の熱可塑性樹脂、ユリア系、メラミン系、フェノール系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアロマティック系、

レゾルシノール系の熱硬化性樹脂、クロロブレン系、ニトリルゴム系、ブチルゴム、ポリプロピレン系、シリコーンゴム系のエラストマーなどの各種接着剤を混合しても良い。

また、繊維スラリーに混合しなくても、湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートにこれらを含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して付着させても良い。

本発明における有機金属化合物を含む繊維スラリーを叩解または離解する方法としては、ビーターやリファイナーなどの叩解機を用いて叩解する方法、パルパーなどを用いて離解する方法が挙げられる。

10 本発明における有機金属化合物の溶液の濃度としては、通常0. 1～5%に調製される。濃度が0. 1%より薄い場合は、有機金属化合物の付着量が不十分で、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖しにくくなり、5%より濃い場合は、極性基の封鎖効果が変わらなくなる。

15 本発明における有機金属化合物の溶液を含浸する方法としては、含浸機を用いて行われるが、プレウェット法、フロート法、ドクターバー方式がある。

本発明における有機金属化合物の溶液を塗布する方法としては、サイズプレス、エアドクターコーター、ブレードコーティング、トランスファロールコーティング、ロッドコーティング、リバースロールコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、ノッチバーコーターなどのコーティングを用いて塗布する方法が挙げられる。

20 本発明における有機金属化合物の溶液を噴霧する方法としては、スプレーなどの噴霧装置を用いて噴霧する方法が挙げられる。

本発明における多孔質基材に対する有機金属化合物の付着量は、特に限定されるものではないが、有機金属化合物と反応する極性基を有する材料の重量に対して0. 05重量%以上であることが好ましく、0. 1重量%以上であることがより好ましい。付着量が0. 05重量%未満では、有機金属化合物の付着量が不十分で、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を完全に封鎖することができず、結果として非水電解液電池のエネルギー密度とサイクル寿命が悪くなる傾向にある。一方、0. 05重量%以上であれば、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を完全に封鎖することができ、非水電解液電池のエネルギー密度とサイクル寿命が良くなる

ため好ましい。付着量が0.1重量%以上になると付着量が増えても効果は変わらないが、付着量が増えるに従って非水電解液電池用セパレーターの耐熱性が向上するため、特に上限はないが、多量に付着させると非水電解液電池用セパレーターの目詰まりが生じてイオン透過性が低下してエネルギー密度やサイクル寿命に問題を生じる場合があるため上限は20重量%以下にすることが好ましく、10重量%以下にすることがより好ましい。

これら有機金属化合物の溶液は、多孔質基材の表面だけでなく、内部まで浸透し、電池特性に悪影響を及ぼす水酸基やシラノール基などの極性基を封鎖することができるため、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命の非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明における多孔質基材が、不織布または紙を含む場合には、Z方向にも纖維の複雑な絡み合いがあるため、有機金属化合物を多孔質基材内部まで広く付着させることができ、高温でのZ方向の収縮を抑える効果が大きく、特に耐熱性に優れる非水電解液電池用セパレーターを得ることができる。

本発明に用いられる不織布または紙が、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が20 μm 以下である場合には、電解液保持性に優れ、充放電が安定して繰り返されるため、優れたサイクル寿命と電池保存性が得られる。

本発明における多孔質基材が、特に、不織布を含む場合には、電解液浸漬後の多孔質基材の膨潤が少なく、寸法安定性に優れるため、電池に組み込む電極面積を稼ぐことができ、高容量の非水電解液電池が得られる。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの坪量は、特に制限はないが、5～100 g/m^2 が好ましく、10～50 g/m^2 がさらに好ましく用いられる。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの厚みは、用いられる多孔質基材の厚みに依存し、特に制限はないが電池が小型化できる点から薄い方が好ましい。具体的には電池組立時に破断しない程度の強度を持ち、ピンホールが無く、高い均一性を備える厚みとして10～100 μm が好ましく用いられ、20～60 μm がより好ましく用いられる。10 μm 未満では、電池組立時の短絡不良率が増加する傾向にある。一方、100 μm より厚くなると、厚みによる電気抵抗が高く

なり、電池特性が低下したり、エネルギー密度の低下が大きくなる傾向にある。

本発明の非水電解液電池用セパレーターの厚みが所望の厚みより厚い場合や空隙量が多い場合には二次加工処理により厚みを薄くしたり、空隙量を減らす必要がある。この二次加工処理としては、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、
5 ソフトカレンダー、熱カレンダー、熱ソフトカレンダーなどのカレンダーを用いて加圧処理または加圧熱処理が行われる。

加圧処理すると、処理後に経時で厚み戻りが生じことがある。一方、加圧熱処理すると処理温度にもよるが、厚み戻りが生じにくく、所望の厚みや空隙量に調整しやすい傾向にある。

10 熱カレンダー、熱ソフトカレンダーなどを用いて加圧熱処理する場合の処理温度としては、多孔質基材に含まれる樹脂または有機纖維の種類によって異なり、樹脂または有機纖維の T_g 以上融点以下の温度で処理されるが、特に熱融着纖維を配合した場合は熱融着纖維の接着力発現温度まで加工温度を上げることが必要となる。有機纖維の構成、加工条件等から処理温度としては、50～200°Cが
15 好ましく用いられる。50°Cよりも低い温度で加圧処理した場合には充分な接着力が発現されず、経時で厚み戻りが発生する、所望の厚みまで薄くできない、または亀裂が生じたりする等のトラブルが発生しやすい。また、200°Cよりも高温で加圧処理した場合は、樹脂または纖維自身が熱により劣化して強度が低下したり、変形したりすることがある。劣化が起こらない場合でも非水電解液電池用
20 セパレーターの密度が上がりすぎて充分な空隙量が得られずに電池性能を損なう傾向にある。

本発明に用いられる多孔質基材を加圧処理または加圧熱処理する時期としては、多孔質基材に有機金属化合物を付着させる前後のどちらでも良い。

また、本発明に用いられる多孔質基材が複合体である場合には、加圧処理または加圧熱処理する時期としては、多孔質基材を複合化する前後のどちらでも良いが、耐熱性や熱収縮率などが大きく異なる多孔質基材同士を複合化する場合には、複合化した後では、しわになったり、変形するため、このような場合には複合化する前に処理することが好ましい。

特に、本発明における多孔質基材が不織布を含む複合体である場合には、不織

布を予め加圧処理または加圧熱処理して厚み調整してから複合体にすることが好ましい。なぜなら加圧処理または加圧熱処理することによって不織布の表面平滑性が向上し、複合化される多孔質基材との密着性が良くなり、均一な複合体が得られるからである。特に加圧熱処理すると、不織布の表面平滑性と強度が著しく

5 向上するため効果が大きい。

同様の理由で、本発明における多孔質基材が紙を含む複合体である場合には、紙を予め加圧処理して厚み調整し、表面平滑性を上げた後、複合体にすることが好ましい。

本発明に用いられる多孔質基材が、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を有する
10 多孔質基材と有さない多孔質基材との複合体である場合には、予め、前者だけ有機金属化合物を付着させた後、複合体にしても良い。

本発明における纖維スラリーに有機金属化合物を混合するしないにかかわらず、湿式抄紙して得られる乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させ
15 て製造される不織布または紙からなる多孔質基材を加圧処理または加圧熱処理する時期としては、有機金属化合物を付着させる前後のどちらでも良い。

本発明の非水電解液電池用セパレーターは、加圧処理または加圧熱処理されることにより、所望の厚みや空隙量に調整されるだけでなく、表面平滑性が向上するため、電極との密着性が良くなり、電極との巻回時に電極と非水電解液電池用
20 セパレーター間にずれや空隙が生じにくくなる。

また、加圧処理または加圧熱処理することによって非水電解液電池用セパレーターの孔径を小さくすることができる。

特に、加圧熱処理することによって、非水電解液電池用セパレーターに含まれる熱融着纖維、融点の低い有機纖維や樹脂が被膜を形成し、他の纖維や樹脂と強く結着するため、非水電解液電池用セパレーターの引裂強度や突刺強度が著しく向上し、電極との巻回性が非常に良好な非水電解液電池用セパレーターが得られ、孔径をより小さくすることができ、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径を20 μm以下に、さらには10 μm以下にす
25 くことができる。

また、加圧熱処理することによって、非水電解液電池用セパレーターに含まれる熱融着纖維、融点の低い有機纖維や樹脂が被膜を形成し、他の纖維や樹脂と強く結着するため、電解液浸漬後の非水電解液電池用セパレーターの膨潤が少なく、寸法安定性に優れ、電池に組み込む電極面積を稼ぐことができ、高容量の非水電解液電池を得ることができる。

実施例

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。なお、%とは重量%を意味する。

下記表1～4に示した非水電解液電池用セパレーターを作製した。尚、表中に示した「P P」はポリプロピレン、「P V A」はポリビニルアルコール、「P P／P E」はポリプロピレン樹脂とポリエチレン樹脂からなる芯鞘複合纖維、「P I」はポリイミド、「B C」はバクテリアセルロースをそれぞれ意味する。

表 1

実施例	有機金属化合物	多孔質基材
1	テトライソプロポキシチタン	多孔質フィルム
2	クロロジメチルシラン	織布
3 - 4	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	不織布
5 - 7	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	紙
8 - 1 2	メチルトリメトキシシラン	不織布
1 3 - 1 5	テトライソプロポキシチタン	不織布
1 6	テトライソプロポキシチタン	不織布
1 7	クロロジメチルシラン	織布+多孔質フィルム
1 8 - 2 6	メチルトリメトキシシラン	不織布+多孔質フィルム
2 7 - 2 9	クロロジメチルシラン	不織布+多孔質フィルム
3 0 - 3 2	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	不織布+多孔質フィルム
3 3	テトラ-n-ブトキシチタン	不織布+多孔質フィルム
3 4 - 3 6	メチルトリメトキシシラン	不織布+多孔質フィルム
3 7 - 3 9	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	紙+多孔質フィルム
4 0 - 4 2	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	紙+不織布

表 2

実施例	有機金属化合物	多孔質基材
4 3 - 5 5	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	不織布 (P P + P V A)
5 6 - 6 3	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	紙 (N B K P)
6 4 - 6 5	テトライソプロポキシチタン	不織布 (マイクロガラス + P P / P E)
6 6 - 7 3	メチルトリエトキシシラン	不織布 (マイクロガラス + P P + P P / P E)
7 4 - 7 6	チタンラクテート	不織布 (マイクロガラス + P I + P P / P E)
7 7 - 7 9	テトラ-n-ブトキシチタン	不織布 (マイクロガラス + P P / P E + P V A)
8 0 - 8 6	メチルトリエトキシシラン	不織布 (N B K P + P P + ポリアリレート)
8 7 - 8 9	チタンラクテート	不織布 (P P + P V A)
9 0 - 9 6	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	不織布 (マイクロガラス + B C + P P / P E + P V A)
9 7 - 1 0 3	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	不織布 (マイクロガラス + P I + P P / P E + P V A)

表3

実施例	有機金属化合物	多孔質基材
104-110	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	不織布（マイクロガラス + B C + ポリアリレート + P P / P E）
111-115	メチルトリメトキシシラン	不織布（ポリアリレート + P P / P E + P V A）
116-124	メチルトリメトキシシラン	不織布（マイクロガラス + ポリアリレート + P P / P E + P V A）

表 4

比較例	有機金属化合物	多孔質基材
5	1 なし	微多孔膜
	2 なし	PP多孔質フィルム + PP乾式不織布
	3 なし	不織布 (マニラ麻 + アラミド + PP + PP/PE)
	4 なし	不織布 (ポリアクリロニトリル)
	5 なし	不織布 (ポリエチレン)
10	6 なし	ガラス纖維不織布
	7 ポリシロキサン	PP多孔質フィルム
	8 ポリシロキサン	PP多孔質フィルム + PP乾式不織布
	9 酸化チタン	フッ素樹脂多孔質フィルム
	10 シリカゲル	PP多孔質フィルム
15	11 メチルトリメトキシシラン	ガラス纖維不織布
	12 メチルトリメトキシシラン	ガラス纖維濾紙
	13 なし	紙
	14 なし	不織布 (マイクロガラス + PP/PE)
	15 なし	不織布 (PP + PVA)

実施例 1

テトライソプロポキシチタン (松本製薬工業社製、オルガチックスTA-1

25 0) 1%、エタノール99%の混合溶液を調製した。ASTM F-316-8
0で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が6 μm のポリプロピレン
製多孔質フィルム (坪量12.8 g/m²、厚み25 μm) に本実施例で作製したテ
トライソプロポキシチタン溶液を含浸させ、熱風乾燥して有機チタン化合物の加
水分解物を0.3%付着させた多孔質フィルムを作製し、非水電解液電池用セパ

レーターとした。

実施例 2

クロロジメチルシランをクロロホルムに 1 mol/l になるように溶解させたクロロジメチルシラン溶液を調製した。坪量 30 g/m²、厚み 93 μm のレーヨン織布 5 に本実施例で作製したクロロジメチルシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を 8.1 % 付着させたレーヨン織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3

N B K P 30 %、ポリプロピレン纖維 70 % からなる坪量 20 g/m²、厚み 72 μm の不織布に γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ社製、A-187）の 1 % 溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 6.9 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4

15 実施例 3 で作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 50 μm に調整し、A S T M F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 11 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5

20 N B K P 100 % からなる坪量 30 g/m²、厚み 60 μm の紙に、 γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ社製、A-1110）の 1 % 溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を 7.4 % 付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6

25 実施例 5 で作製した γ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を塗布した以外は実施例 5 と同様にして有機珪素化合物を 4.9 % 付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7

実施例 5 で作製した γ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を噴霧した以

外は実施例 5 と同様にして有機珪素化合物を 2. 1 %付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8

メタノールと水の 1 : 1 混合溶液に 1 %になるように酢酸を加え、0. 5 %に 5 なるようにメチルトリメトキシシラン（日本ユニカ一社製、A-163）を溶解させたメチルトリメトキシシラン溶液を調製した。ボロシリケートガラスからなるマイクロガラス纖維 40 %、ポリプロピレン纖維 60 %からなる坪量 25 g/m²、厚み 112 μm の不織布に本実施例で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 1. 10 1 %付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

本実施例におけるマイクロガラス纖維の成分は、次の通りである。

〈マイクロガラス纖維の成分〉

	S i O ₂	58. 55 %
	B ₂ O ₃	10. 5 %
15	N a ₂ O	10. 1 %
	A l ₂ O ₃	5. 8 %
	B a O	5. 0 %
	Z n O	4. 0 %
	K ₂ O	3. 2 %
20	C a O	1. 9 %
	F ₂	0. 6 %
	M g O	0. 3 %
	F e ₂ O ₃	0. 04 %
	T i O ₂	0. 01 %

実施例 9

実施例 8 で用いた不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 80 μm に調整した。次いで、該不織布に実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 1. 1 %付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーター

とした。

実施例 1 0

実施例 8 で用いた不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 50 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 10 μm の不織布を作製した。次いで、該不織布に実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0.9 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 1

10 実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸する代わりに塗布した以外は実施例 1 0 と同様にして有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0.2 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 2

15 実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸する代わりに噴霧した以外は実施例 1 0 と同様にして有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0.05 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 3

20 実施例 8 で用いた不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 50 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 10 μm の不織布を作製した。次いで、該不織布に実施例 1 で作製したテトライソプロポキシチタン溶液を含浸させ、熱風乾燥して有機チタン化合物の加水分解物をマイクロガラス纖維の重量に対して 2.3 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 4

実施例 1 で作製したテトライソプロポキシチタン溶液を含浸する代わりに塗布した以外は実施例 1 3 と同様にして有機チタン化合物の加水分解物をマイクロガラス纖維の重量に対して 1.4 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用

セパレーターとした。

実施例 1 5

実施例 1 で作製したテトライソプロポキシチタン溶液を含浸する代わりに噴霧した以外は実施例 1 3 と同様にして有機チタン化合物の加水分解物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0. 6 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 6

ポリアリレート纖維 50 %、ポリプロピレン纖維 40 %、ポリビニルアルコール纖維 10 % からなる坪量 20 g/m²、厚み 85 μm の不織布に実施例 1 で作製したテトライソプロポキシチタン溶液を含浸させ、熱風乾燥して有機チタン化合物の加水分解物をポリビニルアルコール纖維の重量に対して 0. 5 % 付着させた不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 7 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 7

実施例 2 で作製したレーヨン織布を、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 0. 5 μm のポリプロピレン製多孔質フィルム (13. 1 /m²、厚み 25 μm) で挟み、さらに、レーヨン織布とポリプロピレン製多孔質フィルムの間にポリオレフィン樹脂からなるシート状のホットメルト接着剤を挟み、90 °C の処理温度で加圧熱処理して接着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 8

実施例 1 0 で作製した不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを重ね、そのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 1 9

実施例 8 で用いた不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 50 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 10 μm の不織布を作製した。該不織布と

実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを重ね、その間にポリオレフィン樹脂からなるシート状のホットメルト接着剤を挟み、90 °C の処理温度で加圧熱処理して接着させた複合体を作製した。次いで、該複合体に実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物 5 をマイクロガラス纖維の重量に対して 1.2 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 20

実施例 10 で作製した不織布と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 19 と同様の方法で接着させた複合体を作製し、非水電解液電池 10 用セパレーターとした。

実施例 21

実施例 8 で用いた不織布と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 19 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 80 μm に調整し、さらに実施例 8 で 15 作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 1.0 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 22

実施例 8 で用いた不織布と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 19 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体に実施例 20 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 1.1 % 付着させた複合体を作製し、さらにスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 80 μm に調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

25 実施例 23

実施例 8 で作製した不織布と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 19 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 80 μm に調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 2 4

実施例 8 で作製した不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 50 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 10 μm の不織布を作製した。該不織布 5 と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 19 と同様の方法で接着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 2 5

実施例 8 と同組成のマイクロガラス纖維 100 % からなる坪量 30 g/m²、厚み 148 μm の不織布に実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸 10 させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 1.0 % 付着させた不織布を作製した。該不織布と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 17 と同様にして接着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 2 6

15 実施例 2 5 で用いた不織布と実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 17 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体に実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0.5 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

20 実施例 2 7

アルミナ短纖維 30 %、ポリイミド纖維 30 %、ポリプロピレン纖維 40 % からなる坪量 20 g/m²、厚み 91 μm の不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 10 μm の不織布を作製 25 した。該不織布に実施例 2 で作製したクロロジメチルシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 3.0 % 付着させた不織布を作製した。該不織布に実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを重ね、熱カレンダーを用いて 90 °C の処理温度で加圧熱処理して両者 25 を接着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

本実施例におけるアルミナ纖維の成分は、次の通りである。

<アルミナ纖維の成分>

A l ₂ O ₃	8 5 %
S i O ₂	1 5 %

5 実施例 2 8

実施例 2 7 と同組成のアルミナ短纖維 2 0 %、ポリプロピレン纖維 4 0 %、少なくとも一部が纖維径 1 μ m 以下にフィブリル化されたポリエチレン纖維 4 0 % からなる坪量 2 0 g/m²、厚み 8 2 μ m の不織布を熱カレンダーを用いて 1 1 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 4 5 μ m に調整し、ASTM F-316-10 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 8 μ m の不織布を作製した。該不織布に実施例 2 で作製したクロロジメチルシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 2. 3 % 付着させた不織布を作製した。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 2 7 と同様の方法で接着させた複合体を作製し、非水電解液電池

15 用セパレーターとした。

実施例 2 9

実施例 2 7 と同組成のアルミナ短纖維 3 0 %、ポリプロピレン纖維 6 0 %、ポリビニルアルコール纖維 1 0 % からなる坪量 2 0 g/m²、厚み 7 8 μ m の不織布を熱カレンダーを用いて 1 0 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 4 0 μ m に調整し、ASTM F-316-8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 8 μ m の不織布を作製した。該不織布に実施例 2 で作製したクロロジメチルシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 1. 1 % 付着させた不織布を作製した。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 2 7 と同様の方法で接着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3 0

二酸化珪素 9 9. 8 % からなるマイクロガラス纖維 3 0 %、ポリイミド纖維 2 0 %、ポリプロピレン纖維 4 0 %、ポリビニルアルコール纖維 1 0 % からなる坪

量 1 5 g/m²、厚み 6 0 μm の不織布を熱カレンダーを用いて 1 2 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 3 5 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 8 μm の不織布を作製した。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 2 7 と同様 5 の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体に実施例 3 で作製した γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 2. 7 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3 1

10 実施例 3 0 と同組成のマイクロガラス纖維 1 5 %、ポリアリレート纖維 5 0 %、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されたポリプロピレン纖維 3 5 % からなる坪量 2 0 g/m²、厚み 8 3 μm の不織布に実施例 3 で作製した γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 2. 4 % 付着させた複合体を作製し 15 た。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 2 7 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体を熱カレンダーを用いて 8 0 °C の処理温度で加圧熱処理して厚みを 6 0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 9 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

20 実施例 3 2

実施例 3 0 と同組成のマイクロガラス纖維 1 5 %、ポリプロピレン纖維 5 0 %、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されたポリエチレン纖維 3 0 %、ポリビニルアルコール纖維 5 % からなる坪量 3 0 g/m²、厚み 1 3 2 μm の不織布に実施例 3 で作製した γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を 25 含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコールの合計重量に対して 2. 2 % 付着させた不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 1 1 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 5 0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 6 μm の不織布を作製した。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレ

ン製多孔質フィルムを実施例27と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体に、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例3 3

テトラ-n-ブトキシチタン（松本製薬工業社製、オルガチックスTA-2
5 5）1%、エタノール99%の混合溶液を調製した。ポリイミド繊維30%、ポ
リプロピレン繊維40%、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化さ
れたNBKP30%からなる坪量25g/m²、厚み104μmの不織布と実施例1
7で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例27と同様の方法で接着さ
せた複合体を作製した。該複合体に本実施例で作製したテトラ-n-ブトキシチ
10 タン溶液を含浸させ、熱風乾燥して有機チタン化合物の加水分解物をNBKPの
重量に対して6.5%付着させた複合体を作製した。該複合体をスーパーカレン
ダーを用いて加圧処理し、厚みを65μmに調整し、非水電解液電池用セパレー
ターとした。

実施例3 4

15 メタノールと水の1:1混合溶液に1%になるように酢酸を加え、メチルトリ
メトキシシラン（日本ユニカ社製、A-163）を1%になるように溶解させ
たメチルトリメトキシシラン溶液を調製した。ポリアリレート繊維20%、ポリ
プロピレン繊維40%、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化さ
れたNBKP30%、ポリビニルアルコール繊維10%からなる坪量20g/m²、厚
20 み83μmの不織布と実施例17で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムで挟
み実施例27と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体に本実施例
で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化
合物をNBKPとポリビニルアルコール繊維の合計重量に対して5.2%付着さ
せた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例3 5

実施例30と同組成のマイクロガラス繊維25%、ポリプロピレン繊維35%、
少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化されたポリアリレート繊維4
0%からなる坪量15g/m²、厚み60μmの不織布を熱カレンダーを用いて11
0℃の処理温度で加圧熱処理し、厚みを35μmに調整し、ASTM F-31

6 – 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $4 \mu\text{m}$ の不織布を作製した。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 2 7 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。該複合体に実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物 5 をマイクロガラス纖維の重量に対して 3. 5 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3 6

実施例 3 0 と同組成のマイクロガラス纖維 2 5 %、ポリプロピレン纖維 3 0 %、少なくとも一部が纖維径 $1 \mu\text{m}$ 以下にフィブリル化されたポリアリレート纖維 4 10 0 %、ポリビニルアルコール纖維 5 % からなる坪量 $1 5 \text{ g/m}^2$ 、厚み $5 7 \mu\text{m}$ の不織布を熱カレンダーを用いて $1 1 0 ^\circ\text{C}$ の処理温度で加圧熱処理し、厚みを $3 0 \mu\text{m}$ に調整し、A S T M F – 3 1 6 – 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $4 \mu\text{m}$ の不織布を作製した。該不織布と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 2 7 と同様の方法で接着させた複合体を 15 作製した。該複合体に実施例 8 で用いたメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 3. 3 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3 7

20 N B K P 1 0 0 % からなる坪量 $1 5 \text{ g/m}^2$ 、厚み $3 6 \mu\text{m}$ の紙をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを $2 5 \mu\text{m}$ に調整し、A S T M F – 3 1 6 – 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $6 \mu\text{m}$ の紙を作製した。該紙と実施例 1 7 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムを実施例 1 9 と同様の方法で接着させた複合体を作製した。次いで、該複合体に γ - アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ社製、A – 1 1 1 0 ）の 3 % 溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 6. 6 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3 8

実施例 3 7 で作製した γ - アミノプロピルトリメトキシシランを塗布した以外

は実施例 3 7 と同様にして有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 5. 3 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 3 9

実施例 3 7 で作製した γ -アミノプロピルトリメトキシシランを噴霧した以外

5 は実施例 3 7 と同様にして有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 3. 7 % 付着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 0

カナダ標準形濾水度が 6 0 0 m l の N B K P 1 0 0 % を水に分散させ、パルパー

を用いて離解した N B K P スラリーを調製した。これとは別に、ポリプロピレ

10 ネ纖維（大和紡績社製、P Z、纖度 0. 7 デニール、纖維長 5 mm）5 0 %、ポ

リプロピレン製微細纖維（三井石油化学社製、SWP Y 6 0 0 ）4 0 %、ポリ

ビニルアルコール纖維（クラレ社製、V P B 1 0 7 - 1 × 3 ）1 0 % を水に分散

させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。両スラリーを円網・

傾斜ワイヤーコンビネーション抄紙機を用いて別々に湿式抄紙して抄き合わせ、

15 乾燥して接着させた坪量 2 5 g/m²、厚み 8 7 μ m の複合体を作製した。次いで、

該複合体に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカ社製、

A - 1 8 7 ）の 3 % 溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を N B K P と

ポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 1 1 . 2 % 付着させた複合体を作

製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

20 実施例 4 1

実施例 4 0 と同様にして作製した複合体をスーパーカレンダーを用いて加圧処

理し、厚みを 6 0 μ m に調整し、A S T M F - 3 1 6 - 8 0 で規定されるバブル

ポイント法で測定した最大孔径が 1 6 μ m の複合体を作製し、非水電解液電池

用セパレーターとした。

25 実施例 4 2

実施例 4 0 と同様にして作製した複合体を熱カレンダーを用いて 1 1 0 °C の処

理温度で加圧熱処理し、厚みを 4 0 μ m に調整し、A S T M F - 3 1 6 - 8 0

で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 0 μ m の複合体を作製し、

非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 3

実施例 4 0 で用いたポリプロピレン纖維とポリビニルアルコール纖維をそれぞれ 9 0 %、 1 0 %の比で水に分散させ、 パルバーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、 長網抄紙機を用いて湿式抄紙した後、 湿潤シートに実施例 5 で作製した γ -アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、 加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 3 0 g/m²、 厚み 1 3 3 μ m の不織布を作製し、 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 4

実施例 4 3 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、 厚みを 1 0 0 μ m に調整し、 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 5

実施例 4 3 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 1 2 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、 厚みを 6 0 μ m に調整し、 A S T M F - 3 1 6 - 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 2 μ m の不織布を作製し、 15 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 6

実施例 4 3 と同様にして湿式抄紙し、 乾燥後のシートに実施例 5 で作製した γ -アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、 加熱硬化して有機珪素化合物をポリビニルアルコール纖維の重量に対して 0. 1 % 付着させた不織布を作製し、 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 7

実施例 4 6 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、 厚みを 1 0 0 μ m に調整し、 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 8

25 実施例 4 6 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 1 2 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、 厚みを 6 0 μ m に調整し、 A S T M F - 3 1 6 - 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 2 μ m の不織布を作製し、 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 4 9

実施例 5 で作製したγ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液に実施例 4 3 で用いた纖維を実施例 4 3 と同様の比で分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、長網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 3 0 g/m²、厚み 1 3 3 μm の不織布を作製し、
5 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 0

実施例 4 9 と同様にして湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 5 で作製したγ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 3 0 g/m²、厚み 1 3 3 μm の不織布を作製し、非水電解液電池
10 用セパレーターとした。

実施例 5 1

実施例 5 0 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 1 0 0 μm に調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 2

15 実施例 5 0 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 1 2 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 6 0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 2 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 3

20 実施例 4 9 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 5 で作製したγ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 3 0 g/m²、厚み 1 3 3 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 4

25 実施例 5 3 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 1 0 0 μm に調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 5

実施例 5 3 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 1 2 0 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 6 0 μm に調整し、ASTM F-316-80

で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $1.2 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 6

カナダ標準形濾水度が 600 m^1 のN B K Pを水に分散させ、パルパーを用いて離解したスラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 30 g/m^2 、厚み $7.6 \mu\text{m}$ の紙を作製した。該紙をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを $4.5 \mu\text{m}$ に調整し、A S T M F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $1.0 \mu\text{m}$ の紙を作製した。次いで、該紙に実施例3で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を 5.5% 付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 7

実施例3で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させる代わりに塗布した以外は実施例5 6と同様にして有機珪素化合物を 4.6% 付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 8

実施例3で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させる代わりに噴霧した以外は実施例5 6と同様にして有機珪素化合物を 2.7% 付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 5 9

実施例3で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液にN B K Pを分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 200 m^1 で、少なくとも一部が纖維径 $1 \mu\text{m}$ 以下にフィブリル化されたN B K Pスラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 30 g/m^2 、厚み $7.6 \mu\text{m}$ の紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 0

実施例5 9と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートをスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを $4.5 \mu\text{m}$ に調整し、A S T M F-316-80で規

定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $1.0 \mu\text{m}$ の紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 1

実施例 6 0 と同様にして作製した紙に実施例 3 で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 2

実施例 3 で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させる代わりに塗布した以外は実施例 6 1 と同様にして有機珪素化合物を付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 3

実施例 3 で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を含浸させる代わりに噴霧した以外は実施例 6 1 と同様にして有機珪素化合物を付着させた紙を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

15 実施例 6 4

平均纖維径 $0.65 \mu\text{m}$ で、二酸化珪素 $9.9.8\%$ からなるマイクロガラス纖維 (SCHULLER社製、Q-FIBER、106Q) 50%、ポリプロピレンとポリエチレンからなる芯鞘複合纖維 (大和紡績社製、NBF-H、纖度0.7デニール、纖維長 5 mm) 50%を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 1 で作製したテトライソプロポキシチタン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機チタン化合物の加水分解物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0.2% 付着させた坪量 2.0 g/m^2 、厚み $8.3 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

25 実施例 6 5

実施例 6 4 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを $5.0 \mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $1.4 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 6

メタノールと水の 1 : 1 混合溶液に 1 % になるように酢酸を加え、 0. 5 % になるようにメチルトリエトキシシラン（日本ユニカ社製、 A-162）を溶解させたメチルトリエトキシシラン溶液を調製した。実施例 6 4 で用いたマイクロガラス纖維 20 %、実施例 4 0 で用いたポリプロピレン製微細纖維 35 %、実施例 6 4 で用いた芯鞘複合纖維 45 % を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、乾燥後のシートを熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、坪量 25 g/m²、厚み 50 μm で、 ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 6 μm の不織布を作製した。該不織布に本実施例で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0. 8 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 7

15 実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を含浸させる代わりに塗布した以外は実施例 6 6 と同様にして、有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0. 3 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 8

20 実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を含浸させる代わりに噴霧した以外は実施例 6 6 と同様にして、有機珪素化合物をマイクロガラス纖維の重量に対して 0. 06 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 6 9

25 実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液に、実施例 6 6 で用いた纖維を実施例 6 6 と同様の比で分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 25 g/m²、厚み 104 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 0

実施例 6 9 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートを熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 50 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 6 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 1

実施例 7 0 と同様にして作製した不織布に実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

10 実施例 7 2

実施例 7 0 と同様にして作製した不織布に実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 3

15 実施例 7 0 と同様にして作製した不織布に実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 4

チタンラクテート（松本製薬工業社製、オルガチックス TC-310）1%、
20 エタノール 99% の混合溶液を調製した。実施例 6 4 で用いたマイクロガラス繊維 40%、ポリイミド繊維（東洋紡社製、P-84）20%、実施例 6 4 で用いた芯鞘複合繊維 40% を水に分散させ、パルパーを用いて離解した繊維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、乾燥後のシートに本実施例で作製したチタンラクテート溶液を噴霧し、熱風乾燥して有機チタン化合物の 25 加水分解物をマイクロガラス繊維の重量に対して 2.4% 付着させた坪量 30 g/m²、厚み 135 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 5

実施例 7 4 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 80 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブル

ルポイント法で測定した最大孔径が $18 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 6

実施例 7 4 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 100°C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを $50 \mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $12 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 7

実施例 6 4 で用いたマイクロガラス纖維 50%、実施例 6 4 で用いた芯鞘複合纖維 40%、実施例 4 0 で用いたポリビニルアルコール纖維 10% を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 3 3 で作製したテトラ-*n*-ブトキシチタン溶液を塗布し、熱風乾燥して有機チタン化合物の加水分解物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 1.7% 付着させた。坪量 30 g/m^2 、厚み $135 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 8

実施例 7 7 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを $70 \mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $12 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 7 9

実施例 7 7 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 100°C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを $50 \mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $8 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8 0

N B K P を水に分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 230 m^1 で、少なくとも一部が纖維径 $1 \mu\text{m}$ 以下にフィブリル化された N B

K Pスラリーを調製した。N B K P : ポリアリレート纖維 : ポリプロピレン纖維 = 5 0 : 2 0 : 3 0 になるように、該スラリーにポリアリレート纖維（クラレ社製、ベクトラン、纖度 2.5 デニール、纖維長 5 mm）と実施例 4 0 で用いたポリプロピレン纖維を分散させ、パルパーを用いて離解し、少なくとも一部が纖維
5 径 1 μ m 以下にフィブリル化された纖維を含む纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 4.5 % 付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 7 3 μ m の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

10 実施例 8 1

実施例 8 0 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 3.7 % 付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 7 3 μ m の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

15 実施例 8 2

実施例 8 0 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を N B K P の重量に対して 2.4 % 付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 7 3 μ m の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

20 実施例 8 3

メタノールと水の 1 : 1 混合溶液に 1 % になるように酢酸を加え、3 % になるようにメチルトリエトキシシラン（日本ユニカ社製、A-162）を溶解させたメチルトリエトキシシラン溶液を調製した。該メチルトリエトキシシラン溶液に N B K P を分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 2
25 3 0 m l で、少なくとも一部が纖維径 1 μ m 以下にフィブリル化された N B K P
スラリーを調製した。N B K P : ポリアリレート纖維 : ポリプロピレン纖維 = 5 0 :
2 0 : 3 0 になるように、該スラリーに実施例 8 0 で用いたポリアリレート纖維
とポリプロピレン纖維を分散させ、パルパーを用いて離解し、少なくとも一部が
纖維径 1 μ m 以下にフィブリル化された纖維を含む纖維スラリーを調製した。次

いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 7 3 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8 4

5 実施例 8 3 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 7 3 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8 5

10 実施例 8 3 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8 6

15 実施例 8 3 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 6 6 で作製したメチルトリエトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8 7

実施例 4 0 で用いたポリプロピレン製微細纖維、ポリプロピレン纖維、ポリビニルアルコール纖維をそれぞれ 4 5 %、4 5 %、1 0 % の比で水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 7 4 で作製したチタンラクテート溶液を含浸させ、熱風乾燥して有機チタン化合物の加水分解物をポリビニルアルコール纖維の重量に対して 0. 3 % 付着させた坪量 2 5 g/m²、厚み 1 0 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

25 実施例 8 8

実施例 8 7 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 6 0 μm に調整し、A S T M F - 3 1 6 - 8 0 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 8 9

実施例 8 7 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 120 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 45 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 7 μm の不織布を作製し、

5 非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 0

実施例 6 4 で用いたマイクロガラス纖維 40 %、バクテリアセルロース 10 %、実施例 6 4 で用いた芯鞘複合纖維 40 %、ポリビニルアルコール纖維（クラレ社製、SPG 056-11×3）10 % を水に分散させ、パルパーを用いて離解し、

10 少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化された纖維を含む纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 3 7 で作製した γ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 20 g/m²、厚み 81 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

15 実施例 9 1

実施例 9 0 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 60 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 11 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

20 実施例 9 2

実施例 9 0 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 5 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

25 実施例 9 3

実施例 3 7 で作製した γ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液に実施例 9 0 で用いた纖維を実施例 9 0 と同様の比で分散させ、パルパーを用いて離解し、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化された纖維を含む纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素

化合物を付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 8 1 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 4

実施例 9 3 と同様にして湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 5 で作製した γ-アミノプロピルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 2 0 g/m²、厚み 8 1 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 5

実施例 9 4 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 6 0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1 1 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 6

実施例 9 4 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 4 0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 5 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 7

実施例 6 4 で用いたマイクロガラス纖維 4 0 %、実施例 7 4 で用いたポリイミド纖維 1 5 %、実施例 6 4 で用いた芯鞘複合纖維 3 5 %、ポリビニルアルコール纖維（クラレ社製、SPG056-11×3）1 0 % を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 3 で作製した γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 1. 9 % 付着させた 1 5 坪量 g/m²、厚み 6 2 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 8

実施例 9 7 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを 4 5 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブル

ルポイント法で測定した最大孔径が $16\text{ }\mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 9 9

実施例 9 7 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 110°C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを $30\text{ }\mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 10 0

実施例 4 0 で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液に実施例 9 7 で用いた纖維を実施例 9 7 と同様の比で分散させ、パルバーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 15 g/m^2 、厚み $62\text{ }\mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 10 1

実施例 10 0 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 3 で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 15 g/m^2 、厚み $62\text{ }\mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 10 2

実施例 10 1 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを $45\text{ }\mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $16\text{ }\mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 10 3

実施例 10 1 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 100°C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを $30\text{ }\mu\text{m}$ に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 10 4

バクテリアセルロース30%、実施例64で用いたマイクロガラス纖維25%、実施例80で用いたポリアリレート纖維15%、実施例64で用いた芯鞘複合纖維30%を水に分散させ、パルパーを用いて離解し、少なくとも一部が纖維径1 μm 以下にフィブリル化された纖維を含む纖維スラリーを調製した。次いで、円

5 網抄紙機を用いて湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例40で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物をバクテリアセルロースとマイクロガラス纖維の合計重量に対して5.5%付着させた坪量30g/m²、厚み129 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

10 実施例105

実施例104と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧処理し、厚みを60 μm に調整し、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が14 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

15 実施例106

実施例104と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて100°Cの処理温度で加圧熱処理し、厚みを50 μm に調整し、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が9 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

20 実施例107

実施例3で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液に実施例104で用いた纖維を実施例104と同様の比で分散させ、パルパーを用いて離解し、少なくとも一部が纖維径1 μm 以下にフィブリル化された纖維を含む纖維スラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量30g/m²、厚み129 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例108

実施例107と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例3で作製した γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機

珪素化合物を付着させた坪量 3.0 g/m²、厚み 1.29 μm 不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 109

実施例 108 と同様にして作製した不織布をスーパーカレンダーを用いて加圧 5 处理し、厚みを 6.0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 1.4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 110

実施例 108 と同様にして作製した不織布を熱カレンダーを用いて 100 °C の 10 处理温度で加圧熱処理し、厚みを 5.0 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 9 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 111

実施例 80 で用いたポリアリレート纖維を水に分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 350 ml で、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されたポリアリレート纖維スラリーを調製した。これとは別に、ポリアリレート纖維：芯鞘複合纖維：ポリビニルアルコール纖維 = 40 : 50 : 10 になるように所定の比で、実施例 64 で用いた芯鞘複合纖維と実施例 40 で用いたポリビニルアルコール纖維を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、両スラリーを混合し、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、坪量 2.0 g/m²、厚み 3.2 μm で、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で 20 測定した最大孔径が 5 μm の不織布を作製した。該不織布に、非水電解液電池用 25 セパレーターとした。

実施例 112

実施例 111 と同様にして湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 8 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた

坪量 20 g/m²、厚み 86 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて加圧熱処理し、厚みを 32 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 5 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

5 実施例 113

実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液に実施例 80 で用いたポリアリレート纖維を分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 300 m¹ で、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されたポ

10 リアリレート纖維スラリーを調製した。これとは別に、ポリアリレート纖維：芯
鞘複合纖維：ポリビニルアルコール纖維 = 40 : 50 : 10 になるように所定の
比で、実施例 64 で用いた芯鞘複合纖維と実施例 90 で用いたポリビニルアルコ
ール纖維を水に分散させ、パルバーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。
次いで、両スラリーを混合し、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有
機珪素化合物を付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとし
15 た。

実施例 114

実施例 113 と同様にして湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 8 で作製したメチ
ルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させ
た坪量 20 g/m²、厚み 86 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを
20 用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 32 μm に調整し、ASTM
F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 5 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 115

実施例 113 と同様にして湿式抄紙し、湿潤シートに実施例 8 で作製したメ
チルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させ
25 た坪量 20 g/m²、厚み 86 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを
用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 32 μm に調整し、ASTM
F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 5 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 116

実施例 80 で用いたポリアリレート纖維を水に分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 300 m1 で、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されたポリアリレート纖維スラリーを調製した。これとは別 5 に、ポリアリレート纖維：マイクロガラス纖維：芯鞘複合纖維：ポリビニルアルコール纖維 = 40 : 20 : 35 : 5 となるように所定の比で、実施例 64 で用いたマイクロガラス纖維、実施例 64 で用いた芯鞘複合纖維、実施例 40 で用いたポリビニルアルコール纖維を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、両スラリーを混合し、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、 10 乾燥後のシートに実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 2.3 % 付着させた坪量 25 g/m²、厚み 102 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱 15 処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 117

実施例 116 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物をマイ 20 クロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 1.5 % 付着させた坪量 25 g/m²、厚み 102 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 118

実施例 116 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリビニルアルコール纖維の合計重量に対して 0.7 % 付着させた坪量 25 g/m²、厚み 102 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダ

ーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 119

5 実施例 116 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートを熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、坪量 25 g/m²、厚み 40 μm で、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 4 μm の不織布を作製した。該不織布に実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物をマイクロガラス纖維とポリ 10 ビニルアルコール纖維の合計重量に対して 2.3 % 付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 120

メタノールと水の 1 : 1 混合溶液に 1 % になるように酢酸を加え、5 % になるようにメチルトリメトキシシラン（日本ユニカ社製、A-163）を溶解させ 15 たメチルトリメトキシシラン溶液を調製した。実施例 80 で用いたポリアリレート纖維を水に分散させ、リファイナーを用いて叩解し、カナダ標準形濾水度が 300 ml で、少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されたポリアリレート纖維スラリーを調製した。これとは別に、ポリアリレート纖維 : マイクロガラス纖維 : 芯鞘複合纖維 : ポリビニルアルコール纖維 = 40 : 20 : 35 : 5 20 になるように所定の比で、実施例 64 で用いたマイクロガラス纖維、実施例 64 で用いた芯鞘複合纖維、実施例 40 で用いたポリビニルアルコール纖維を本実施例で作製したメチルトリメトキシシラン溶液に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、両スラリーを混合し、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 25 g/m²、厚み 1 25 0.2 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 121

実施例 120 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 25 g/m²、厚み 1.02 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレ

ンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 122

5 実施例 120 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を塗布し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 25 g/m²、厚み 102 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が
10 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 123

実施例 120 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートに実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた坪量 25 g/m²、厚み 102 μm の不織布を作製した。該不織布を熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、厚みを 40 μm に調整し、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が
15 4 μm の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

実施例 124

実施例 120 と同様にして湿式抄紙し、乾燥後のシートを熱カレンダーを用いて 110 °C の処理温度で加圧熱処理し、25 g/m²、厚み 40 μm で、ASTM F-316-80 で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が 4 μm の不織布を作製した。該不織布に実施例 34 で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、加熱硬化して有機珪素化合物を付着させた不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

25 比較例 1

粘度平均分子量 300 万の超高分子量ポリエチレン（旭化成工業社製、UH-900）11%、粘度平均分子量 48 万の高分子量ポリエチレン（三井石油化学工業社製、ハイゼックスミリオン 030S）8.8%、重量平均分子量 20 万のエチレン-プロピレンラバー（日本合成ゴム社製、EP01P）2.2%、微粉

珪酸 21%、ジオクチレンフタレート (DOP) 57%をヘンシェルミキサーを用いて混合し、該混合物を ϕ 30 mm二軸押し出し機に 450 mm幅の Tダイを取り付けたフィルム製造装置を用いて厚さ 150 μm のフィルム状に成形した。成形されたフィルムは、1, 1, 1-トリクロロエタン中に 10 分間浸漬し、D 5 O Pを抽出した後、水洗して乾燥し、さらに 60 °C の 25% 苛性ソーダ中に 60 分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した後、乾燥し、微多孔膜を作製した。該微多孔膜を 125 °C に加熱された一軸ロール延伸機を用いて膜厚が 25 μm になるよう延伸し、115 °C の雰囲気下で 5 秒間熱処理し、非水電解液電池用セパレーターとした。

10 比較例 2

実施例 17 で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムとポリプロピレン樹脂からなる厚み 100 μm の乾式不織布を重ね、熱カレンダーを用いて 120 °C の処理温度で加圧熱処理し、両者を接着させた複合体を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

15 比較例 3

カナダ標準形濾水度 600 m³/1 のフィリピン産マニラ麻 50% とアラミド微細纖維 (ダイセル化学工業社製、KY-400S) 50% を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。これとは別に、ポリプロピレン製微細纖維 (ダイセル化学工業社製、KY-430S) 30%、ポリプロピレンと 20 ポリエチレンからなる芯鞘複合纖維 (大和紡績社製、NBF-H、纖度 0.7 デニール、纖維長 5 mm) 70% を水に分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。円網・傾斜ワイヤーコンビネーション抄紙機を用いて、マニラ麻を含む纖維スラリーを傾斜ワイヤーによって 9 g/m²、ポリプロピレン製微細纖維を含む纖維スラリーを円網によって 19 g/m² になるように抄き合わせ、1 25 35 °C に調整したヤンキードライヤーを用いて乾燥して坪量 28 g/m² の不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 4

平均長径 0.2 μm 、平均短径 0.04 μm 、平均纖維長 0.3 mm のポリアクリロニトリル纖維を水に分散させ、0.1% のスラリーを調製した。該スラリ

ーを用いてJ I S法に基づいて抄紙し、不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 5

平均長径1.0 μm 、平均短径0.2 μm 、平均纖維長0.6 mmのポリエチレン纖維状物を水に分散させ、0.1%のスラリーを調製した。該スラリーを用いてJ I S法に基づいて抄紙し、不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 6

ポリエチルアクリレートを主成分とし、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.3%含有するバインダーを調製し、これをガラス纖維不織布に対して8%付着させた厚み200 μm のガラス纖維不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 7

両親媒性化合物N-[β -(トリメチルアンモニオ)エチロキシベンゾイル]-ジドデシル-L-グルタミン酸プロミド0.05 mol/lとメチルトリメトキシシラン0.15 mol/lを3分間超音波処理して水中に分散させた。この分散液を実施例16で用いたポリプロピレン製多孔質フィルム上に展開し、25°C、相対湿度60%に3日間おいて多層二分子フィルムを作製した。次いで、このフィルムを密閉ガラス容器中でアンモニアガス処理し、メトキシシラン基を加水分解縮合させた後、エチルアルコールで両親媒性化合物を抽出除去してポリプロピレン製多孔質フィルム上にポリシロキサンフィルムを作製し、そのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 8

比較例7で作製したポリプロピレン製多孔質フィルムを、実施例16で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムと、ポリプロピレン樹脂からなる坪量10 g/m²の乾式不織布で挟み、そのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 9

酸化チタン微粒子ゾル分散液（出光興産社製）に膜形成化合物ジヘキサデシルホスフェイトを混合し、超音波分散した。該分散液をフッ素樹脂製多孔質フィル

ム上に展開し、室温で乾燥した後、得られたキャスト膜をエタノールで洗浄し、300°Cで焼成して酸化チタンフィルムを作製した。この酸化チタンフィルムを実施例16で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムに積層してそのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

5 比較例10

テトラエトキシシラン（信越化学工業社製、KBE04）5%、水30%、エタノール65%の混合溶液を、塩化カルシウム管により外気からの水分供給を遮断した還流下において、80°C、24時間反応させ、金属酸化物前駆体の部分ゲル化溶液を調製した。該溶液を実施例16で用いたポリプロピレン製多孔質フィルムに含浸させた後、60°Cの温水中に5時間浸漬し、ゲル化を完結させた。これを150°Cの恒温槽にて30分間乾燥させ、シリカゲルで被覆されたポリプロピレン製多孔質フィルムを作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例11

纖維分散剤としてポリエチレンオキシド（製鉄化学社製、PEO-18）を0.2%になるように水に溶解し、これに、平均纖維径6μmのガラス纖維（旭ファイバーグラス社製）を分散させ、パルパーを用いて離解した纖維スラリーを調製した。次いで、傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、実施例7で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を含浸させ、150°C、1分間の乾燥工程を経て坪量40g/m²、厚み193μmのガラス纖維不織布を作製し、非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例12

平均纖維径1μmのマイクロガラス纖維90%と平均纖維径6μmのガラス纖維10%から構成される高性能エアフィルタ用ガラス纖維濾紙に実施例7で作製したメチルトリメトキシシラン溶液を噴霧し、120°Cで15分間乾燥し、有機珪素化合物の付着量が2.1%で、ガーレー剛度700mgfの耐熱性エアフィルタ用ガラス纖維濾紙を作製した。

比較例13

実施例3で用いた紙をそのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例14

実施例 8 で用いた不織布をそのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

比較例 1 5

有機珪素化合物を付着させなかった以外は実施例 4 3 と同様にして作製した不織布をそのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

5 上記の実施例 1 ～ 1 2 4 および比較例 1 ～ 1 5 により得られた非水電解液電池用セパレーターについて、下記の試験方法により測定し、その結果を下記表 5 ～ に示した。

<電池加工性>

正極としてコバルト酸リチウム、負極として黒鉛化炭素を用いて、実施例および比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを各電極に接するように配置し、全体を渦状構造の電極とした。次いで、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート = 1 : 1 の混合溶媒に 0.5 mol/l となるように LiClO₄ を溶解させて電解液を調製した。これらの電極と電解液を用いて 18650 型（直径 18 mm、長さ 65 mm）円筒形リチウム二次電池を作製した。このときの電極とセパレーター間の不均一性、間隙、蛇行、ずれ、破断を調べて電池加工性の評価とした。均一に製造され間隙、蛇行、ずれ、破断が全くなく問題なく加工できたものを○、まれに蛇行やずれが生じたが問題なく加工できたものを○、やや問題が生じたが実用可能であったものを△、加工性に問題が生じ実用困難であったものを×とした。

20 <耐熱性>

実施例および比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを上下から金属板電極で挟み込み、電気抵抗測定装置と接続させて電気抵抗を測定できるようにした。この金属板と非水電解液電池用セパレーターを電気炉内に置き、510 °C まで昇温させ、温度と電気抵抗を測定した。温度が上がり非水電解液電池用セパレーターが収縮、溶融、燃焼等を起こしてセパレーターとしての役目を果たさなくなると電気抵抗が下がり、最終的には短絡してしまう。この短絡を起こす温度を測定することにより耐熱性の尺度とした。この温度が 200 °C 以上であれば耐熱性は良好で、100 ～ 200 °C であればやや不良であるが実施可能の範囲にある。100 °C 以下であれば不良である。尚、500 °C まで短絡が生じなかった場

合は、表中に「5 0 0 <」と記した。

＜発火＞

上記の円筒形リチウム二次電池を100個作製し、短絡時の抵抗が10ミリオームとなる試験回路で外部短絡させ、発火に至る電池の有無を調べた。全く発火

5 が認められなかった場合を○、1個でも発火が認められた場合を×とした。

＜エネルギー密度＞

上記＜電池加工性＞を試験、評価するために用いた同様の方法で作製した円筒形リチウム二次電池を0.2mA/cm²の電流密度で終止電圧4.2Vに達するまで定電流充電した後、0.2mA/cm²の電流密度で終止電圧2.75Vに達するまで

10 放電させたときの放電容量から、正極の活物質1g当たりのエネルギー密度(mAh/g)を算出し評価した。この値が大きいほど良い。尚、表中の項目には「E密度」と略記した。

＜サイクル寿命＞

上記＜電池加工性＞を試験、評価するために用いた同様の方法で作製した円筒形リチウム二次電池を用い、上記＜エネルギー密度＞の試験方法と同様の方法で充放電を100回繰り返したときの100回目の放電容量を測定し、初回放電容量に対する比率を求めサイクル寿命を評価した。この比率が高いほどサイクル寿命が良い。

＜容量保存率＞

20 <電池加工性>を試験、評価するために用いたのと同様の方法で作成した円筒形リチウム二次電池を60°C、3カ月保存した後<エネルギー密度>の試験方法と同様の方法で放電容量を測定し、初期放電容量に対する比率を容量保存率として求め電池保存性を評価した。この容量保存率が高いほど電池保存性が良い。

表5

実施例	電池 加工性	耐熱性 °C	E密度 mA h/g	サイクル寿命 %	容量保存率 %
1	△	200	126.5	82.3	91.2
2	○	500<	115.5	77.4	86.6
3	○	500<	116.7	78.6	87.1
4	○	500<	117.0	78.6	88.0
5	○	500<	116.5	78.5	87.0
6	○	500<	115.0	77.0	86.3
7	○	500<	113.1	76.3	86.0
8	○	500<	123.3	64.6	74.1
9	○	500<	123.4	65.1	74.3
10	◎	500<	123.4	65.3	74.3
11	◎	500<	122.0	64.0	74.0
12	◎	500<	119.2	62.5	72.6
13	◎	500<	123.1	65.0	74.2
14	◎	500<	122.0	64.0	74.0
15	◎	500<	120.6	63.0	73.5
16	○	500<	123.0	82.5	90.9
17	◎	500<	113.5	76.5	86.8
18	△	500<	123.3	65.1	74.5
19	◎	500<	122.6	64.3	74.1
20	◎	500<	119.5	62.2	73.2
21	○	500<	122.5	64.2	74.0

表 6

実施例	電池 加工性	耐熱性 °C	E 密度 mA h / g	サイクル寿命 %	容量保存率 %
2 2	○	5 0 0 <	1 2 2. 6	6 4. 2	7 4. 0
2 3	○	5 0 0 <	1 1 9. 2	6 2. 2	7 3. 1
2 4	◎	5 0 0 <	1 1 9. 2	6 2. 1	7 3. 0
2 5	○	5 0 0 <	1 2 1. 8	6 3. 8	7 3. 5
2 6	○	5 0 0 <	1 2 2. 0	6 3. 8	7 3. 5
2 7	◎	5 0 0 <	1 2 3. 7	8 2. 5	9 1. 3
2 8	◎	5 0 0 <	1 2 2. 3	8 2. 3	9 1. 1
2 9	◎	5 0 0 <	1 2 0. 5	8 1. 7	9 0. 5
3 0	◎	5 0 0 <	1 2 2. 4	8 2. 3	9 1. 1
3 1	◎	5 0 0 <	1 2 3. 7	8 2. 6	9 1. 3
3 2	◎	5 0 0 <	1 2 3. 4	8 2. 6	9 1. 3
3 3	◎	5 0 0 <	1 2 2. 6	8 2. 3	9 1. 1
3 4	◎	5 0 0 <	1 2 2. 5	8 2. 2	9 1. 0
3 5	◎	5 0 0 <	1 2 2. 5	8 2. 2	9 1. 0
3 6	◎	5 0 0 <	1 2 2. 6	8 2. 2	9 1. 0
3 7	○	5 0 0 <	1 1 6. 5	7 8. 6	8 8. 7
3 8	○	5 0 0 <	1 1 4. 7	7 6. 7	8 8. 5
3 9	○	5 0 0 <	1 1 3. 0	7 6. 2	8 6. 3
4 0	○	5 0 0 <	1 1 7. 0	7 8. 8	8 8. 1
4 1	○	5 0 0 <	1 1 7. 4	7 8. 9	8 9. 1
4 2	◎	5 0 0 <	1 1 7. 5	7 8. 9	8 9. 4

表 7

実施例	電池 加工性	耐熱性 °C	E密度 mA h / g	サイクル寿命 %	容量保存率 %
4 3	○	1 9 0	1 1 9. 2	8 0. 6	8 8. 7
4 4	○	1 9 0	1 1 9. 3	8 1. 1	8 9. 6
4 5	◎	1 9 0	1 1 9. 4	8 1. 3	9 0. 1
4 6	○	2 1 0	1 2 3. 3	8 2. 1	9 0. 0
4 7	○	2 1 0	1 2 3. 5	8 2. 5	9 0. 6
4 8	◎	2 1 0	1 2 3. 5	8 2. 7	9 1. 3
4 9	○	2 1 0	1 2 3. 9	8 2. 2	9 0. 4
5 0	○	2 1 0	1 2 3. 9	8 2. 2	9 0. 4
5 1	○	2 1 0	1 2 4. 0	8 2. 5	9 1. 2
5 2	◎	2 1 0	1 2 4. 1	8 2. 7	9 1. 5
5 3	○	2 1 0	1 2 6. 8	8 2. 8	9 1. 1
5 4	○	2 1 0	1 2 6. 9	8 3. 2	9 1. 8
5 5	◎	2 1 0	1 2 7. 0	8 3. 4	9 2. 0
5 6	○	5 0 0 <	1 1 6. 8	7 8. 6	8 8. 8
5 7	○	5 0 0 <	1 1 5. 1	7 7. 5	8 8. 5
5 8	○	5 0 0 <	1 1 3. 1	7 6. 3	8 7. 8
5 9	○	5 0 0 <	1 1 7. 5	7 9. 0	8 8. 2
6 0	○	5 0 0 <	1 1 7. 7	7 9. 0	8 9. 0
6 1	○	5 0 0 <	1 2 0. 7	8 1. 6	9 0. 1
6 2	○	5 0 0 <	1 1 9. 3	8 0. 2	8 9. 7

表 8

実施例	電池 加工性	耐熱性 °C	E 密度 mA h / g	サイクル寿命 %	容量保存率 %
6 3	○	5 0 0 <	1 1 8 . 0	7 9 . 7	8 9 . 4
6 4	○	5 0 0 <	1 2 0 . 2	8 1 . 2	8 9 . 2
6 5	○	5 0 0 <	1 2 0 . 2	8 1 . 5	9 0 . 0
6 6	◎	4 1 0	1 2 3 . 4	8 2 . 6	9 1 . 4
6 7	◎	4 0 0	1 2 2 . 2	8 2 . 3	9 1 . 1
6 8	◎	3 9 5	1 2 1 . 7	8 2 . 1	9 1 . 0
6 9	○	4 1 0	1 2 3 . 9	8 2 . 2	9 0 . 4
7 0	◎	4 1 0	1 2 4 . 0	8 2 . 7	9 1 . 5
7 1	◎	4 3 0	1 2 7 . 4	8 3 . 5	9 2 . 2
7 2	◎	4 2 0	1 2 6 . 3	8 3 . 2	9 1 . 9
7 3	◎	4 1 5	1 2 4 . 5	8 2 . 9	9 1 . 5
7 4	○	5 0 0 <	1 2 1 . 1	8 1 . 7	8 9 . 5
7 5	○	5 0 0 <	1 2 1 . 1	8 2 . 0	9 0 . 4
7 6	◎	5 0 0 <	1 2 1 . 2	8 2 . 1	9 0 . 8
7 7	○	5 0 0 <	1 2 2 . 5	8 1 . 9	8 9 . 7
7 8	○	5 0 0 <	1 2 2 . 7	8 2 . 3	9 0 . 6
7 9	◎	5 0 0 <	1 2 2 . 8	8 2 . 5	9 1 . 2
8 0	○	5 0 0 <	1 2 1 . 3	8 1 . 4	8 9 . 3
8 1	○	5 0 0 <	1 2 0 . 0	8 1 . 1	8 9 . 0
8 2	○	5 0 0 <	1 1 8 . 8	7 9 . 9	8 8 . 5

表 9

実施例	電池 加工性	耐熱性 °C	E 密度 mA h/g	サイクル寿命 %	容量保存率 %
8 3	○	5 0 0 <	1 2 1. 7	8 2. 1	8 9. 8
8 4	○	5 0 0 <	1 2 4. 4	8 2. 8	9 0. 4
8 5	○	5 0 0 <	1 2 3. 5	8 2. 5	9 0. 0
8 6	○	5 0 0 <	1 2 2. 1	8 1. 7	8 9. 7
8 7	○	2 0 0	1 1 9. 0	8 0. 8	8 8. 8
8 8	○	2 0 0	1 1 9. 3	8 1. 4	8 9. 8
8 9	◎	2 0 0	1 1 9. 3	8 1. 6	9 0. 2
9 0	○	5 0 0 <	1 1 7. 4	7 9. 0	8 8. 1
9 1	○	5 0 0 <	1 1 7. 4	7 9. 3	8 8. 9
9 2	◎	5 0 0 <	1 1 7. 5	7 9. 5	8 9. 4
9 3	○	5 0 0 <	1 2 0. 1	8 1. 3	8 9. 0
9 4	○	5 0 0 <	1 2 0. 6	8 1. 3	8 9. 0
9 5	○	5 0 0 <	1 2 0. 7	8 1. 8	9 0. 6
9 6	◎	5 0 0 <	1 2 0. 9	8 2. 0	9 0. 7
9 7	○	5 0 0 <	1 2 2. 0	8 1. 8	8 9. 8
9 8	○	5 0 0 <	1 2 2. 2	8 2. 1	9 0. 6
9 9	◎	5 0 0 <	1 2 2. 3	8 2. 3	9 1. 0
1 0 0	○	5 0 0 <	1 2 3. 6	8 2. 5	9 0. 0
1 0 1	○	5 0 0 <	1 2 6. 3	8 2. 6	9 1. 1
1 0 2	○	5 0 0 <	1 2 6. 4	8 3. 0	9 1. 6

表 1 0

実施例	電池 加工性	耐熱性 °C	E密度 mA h / g	サイクル寿命 %	容量保存率 %
1 0 3	◎	5 0 0 <	1 2 6. 4	8 3. 3	9 1. 9
1 0 4	○	5 0 0 <	1 1 9. 4	8 0. 8	8 8. 6
1 0 5	○	5 0 0 <	1 1 9. 6	8 1. 2	8 9. 8
1 0 6	◎	5 0 0 <	1 1 9. 8	8 1. 4	9 0. 3
1 0 7	○	5 0 0 <	1 2 3. 0	8 2. 0	9 0. 1
1 0 8	○	5 0 0 <	1 2 3. 6	8 2. 0	9 0. 0
1 0 9	○	5 0 0 <	1 2 3. 6	8 2. 4	9 1. 0
1 1 0	◎	5 0 0 <	1 2 3. 7	8 2. 6	9 1. 4
1 1 1	◎	5 0 0 <	1 2 0. 2	8 1. 9	9 0. 5
1 1 2	◎	5 0 0 <	1 1 9. 1	8 1. 3	9 0. 0
1 1 3	○	5 0 0 <	1 2 3. 5	8 2. 5	9 0. 1
1 1 4	◎	5 0 0 <	1 2 4. 2	8 2. 8	9 1. 6
1 1 5	◎	5 0 0 <	1 2 4. 0	8 2. 8	9 1. 6
1 1 6	◎	5 0 0 <	1 2 3. 5	8 2. 6	9 1. 3
1 1 7	◎	5 0 0 <	1 2 2. 2	8 2. 3	9 1. 1
1 1 8	◎	5 0 0 <	1 2 1. 0	8 2. 0	9 0. 8
1 1 9	◎	5 0 0 <	1 2 3. 6	8 2. 6	9 1. 3
1 2 0	○	5 0 0 <	1 2 3. 7	8 2. 1	9 0. 0
1 2 1	◎	5 0 0 <	1 2 7. 6	8 3. 5	9 2. 1
1 2 2	◎	5 0 0 <	1 2 6. 2	8 3. 2	9 1. 9
1 2 3	◎	5 0 0 <	1 2 5. 0	8 3. 0	9 1. 7
1 2 4	◎	5 0 0 <	1 2 7. 8	8 3. 5	9 2. 1

表 1 1

比較例	電池 加工性	耐熱性 °C	発火	E 密度 mA h / g	サイクル寿命 %
					5
5	1	△	135	×	127.0
	2	△	170	×	127.1
	3	○	450	○	48.9
	4	×	240	○	110.2
10	5	×	130	×	126.8
	6	×	500 <	○	91.5
	7	×～△	200	○	127.0
	8	×～△	200	○	126.8
15	9	×	500 <	○	123.1
	10	△	500 <	○	100.1
	11	×	500 <	○	120.0
	12	×	500 <	○	120.2
20	13	△	500 <	○	43.6
	14	△	500 <	○	93.2
	15	△	180	×	84.5
				.	44.0

評価 :

表 5～10 の結果から明らかなように、本発明における実施例 1～124 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなるため、高エネルギー密度で、サイクル寿命に優れた非水電解液電池が得られた。また、有機金属化合物が耐熱性に優れるため、外部短絡による発火試験の結果、非水電解液電池用セパレーターの収縮や燃焼による内部短絡が発生しなかった。

実施例 1 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、ポリプロピレン製多孔質フィルムからなるため、引裂強度や突刺強度が弱く、電極との巻回性がやや不良で電池加工性がやや不良であった。また、有機チタン化合物の加水分解物との反応性がやや悪く、該多孔質フィルム内部まで有機チタン化合物の加水分解物が 5 均一に付着しなかったためやや耐熱性が劣っていたが、従来のセパレーターよりも耐熱性は優れていた。

実施例 2 ～ 124 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、有機纖維を含有する織布、不織布、紙の何れか一種以上を含むため、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れていた。また、セパレーター内部 10 まで有機金属化合物が付着しているため、耐熱性に優れており、外部短絡による発火試験の結果、該セパレーターの溶融や燃焼による内部短絡を防止できた。

実施例 17、19～39 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、ポリプロピレン製多孔質フィルムのシャットダウン機能と織布、不織布、紙の耐熱性を兼ね備えた安全性の高いものであり、且つ、層間が接着されているため電極と巻 15 回しても層間がずれることなく、電池加工性に優れていた。

また、実施例 40～42 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、紙を含むため耐熱性に優れ、且つ、引裂強度や突刺強度が著しく強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れたものであった。

実施例 18 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、織布と多孔質フィルムを積層しただけであるため、電極と一緒に巻回すると層間がずれることがあり、電池加工性がやや劣っていた。

実施例 3～16、19～124 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、不織布または紙の単体、これらの組み合わせからなる複合体であるため、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れていた。

25 実施例 4、10～24、27～39、41、42、44、45、47、48、
51、52、53、55～58、60～63、65～68、70～73、75、
76、78、79、88、89、91、92、95、96、98、99、102、
103、105、106、109、110、11、112、114、115、1
16～119、121～124 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、加

圧処理または加圧熱処理されてなるため、表面平滑性に優れ、電極との密着性が良く、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れていた。また、厚みを薄くできるため、電池に組み込む電極面積を稼ぐことができた。特に加圧熱処理した場合にこれらの効果が著しく大きかった。

5 実施例1、4、10～39、41、42、45、48、52、55～58、60～63、65～68、70～73、75、76、78、79、88、89、91、92、95、96、98、99、102、103、105、106、109、110、111、112、114、115、116～119、121～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、ASTM F-316-80で規定10 されるバブルポイント法で測定した最大孔径が20 μm以下であるため、電解液保持性に優れ、安定して充放電が繰り返されたため、サイクル寿命に優れていた。

これらの中でも、実施例4、10～24、27～39、41、42、45、48、52、55～58、60～63、65～68、70～73、75、76、78、79、88、89、91、92、95、96、98、99、102、103、105、106、109、110、111、112、114、115、116～119、121～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が20 μm以下の不織布または紙を含有してなるため、特に電解液保持性に優れ、安定して充放電が繰り返されたため、サイクル寿命に優れていた。

20 実施例3、4、8～16、18～36、40～55、64～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、不織布を含有してなるため、電解液浸漬後の膨潤が少なく、電池に組み込む電極面積を稼ぐことができた。

実施例8～16、18～36、63～86、90～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、無機纖維を含有するか、有機纖維の少なくとも1種が、25 融点もしくは熱分解温度が250°C以上である耐熱性の有機纖維であるため、耐熱性に優れ、外部短絡試験の結果、非水電解液電池の発火を防止することができた。

実施例8～15、18～26で作製した非水電解液電池用セパレーターは、マイクロガラス纖維に含まれる酸化ナトリウムの量が多いため、サイクル寿命と電

池保存性がやや不良であった。

それに対し、実施例 27～32、34、35、63～79、90～110、116～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、アルミナ纖維またはマイクロガラス纖維に酸化ナトリウムがほとんど含まれないため、サイクル寿命と電池保存性が優れていた。

実施例 27、30～35、66～73、80～96、104～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、有機纖維の少なくとも一部が纖維径 1 μm 以下にフィブリル化されているため、均一で引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性に優れていた。

10 実施例 30、32、34、36、40～55、77～79、87～103、111～124で作製した非水電解液電池用セパレーターは、ポリビニルアルコールを含むため、特に強度が強く、厚みをより薄くすることができ、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れていた。

実施例 1～16で作製した非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、15 有機纖維を含有する織布、不織布、紙の何れかの多孔質基材に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させてなるため、エネルギー密度とサイクル寿命に優れていた。

実施例 17～42で作製した非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上の多孔質基材 (A)、または (A) と有機纖維を含有しない多孔質基材 (B) に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させた後、(A) の組み合わせ、または (A) と (B) の組み合わせからなる複合体 (C) にしたもの、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上の多孔質基材 (A) の組み合わせ、または (A) と有機纖維を含有しない多孔質基材 (B) の組み合わせからなる複合体 (C) にした後、該複合体 (C) に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させてなるため、エネルギー密度とサイクル寿命に優れていた。

実施例 4 3～4 8、5 6～5 8、6 4～6 8、7 4～7 6、7 7～8 2、8 7～9 2、9 7～9 9、1 0 4～1 0 6、1 1 1、1 1 2、1 1 6～1 1 9 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接觸させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させてなるため、エネルギー密度とサイクル寿命に優れていた。

実施例 4 9、5 9、6 9、8 3、9 3、1 0 0、1 1 3、1 2 0 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙し、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させてなるため、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果が高く、より高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が得られた。

これらの中で、実施例 8 3 および 9 3 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を有する少なくとも一部が纖維径 $1 \mu m$ 以下にフィブリル化された有機纖維を含むため、この方法で有機金属化合物を付着させることによって極性基の封鎖効果が大きくなった。

実施例 5 0～5 5、6 0～6 3、7 0～7 3、8 3～8 6、9 3～9 6、1 0 0～1 0 3、1 0 7～1 1 0、1 1 3～1 1 5、1 2 0～1 2 4 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接觸させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させてなるため、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果が最も高く、さらに高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が得られた。

これらの中で、実施例 8 3～8 6、9 3～9 6、1 0 7～1 1 0 で作製した非水電解液電池用セパレーターは、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を有する少なくとも一部が纖維径 $1 \mu m$ 以下にフィブリル化された纖維を含むため、この方法で有機金属化合物を付着させることによって極性基の封鎖効果が大きかった。

実施例 4 3～4 8、5 0～5 5 で作製した非水電解液電池用セパレーターにおいて、湿潤シートに有機金属化合物の溶液を処理する方法と乾燥後のシートに処理する方法を比較すると、乾燥後のシートに処理した方が有機金属化合物が付着しやすく、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖する効果が大きく、エネルギー密度が高くなる傾向にあった。
5

実施例 5～7、1 0～1 5、2 7～2 9、3 4～3 9、5 6～5 8、6 1～6 3、6 6～6 8、7 1～7 3、8 0～8 2、8 4～8 6、1 1 1、1 1 2、1 1 4～1 1 8、1 2 1～1 2 3 で作製した非水電解液電池用セパレーターにおいて、含浸、塗布、噴霧の処理方法を比較すると、含浸、塗布、噴霧の順に均一に多孔質基材に有機金属化合物が付着しやすく、エネルギー密度が高くなる傾向にあった。
10

一方、表 1 1 の結果から明らかなように、比較例 1 の非水電解液電池用セパレーターは、引裂強度や突刺強度が弱く、電極との巻回性がやや不良で電池加工性がやや劣っていた。また、ポリエチレンからなるため、耐熱性がやや不良で、外
15 部短絡による発火試験の結果、発火に至る場合があった。

比較例 2 の非水電解液電池用セパレーターは、複合体であるが、すべてポリプロピレンからなるため、耐熱性がやや不良で、外部短絡試験の結果、発火に至る場合があった。

比較例 3 の非水電解液電池用セパレーターは、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を有するマニラ麻を含むため、エネルギー密度とサイクル寿命が著しく悪かった。
20

比較例 4 の非水電解液電池用セパレーターは、平均纖維長さが 0. 2～1. 5 mm、平均纖維長径が 0. 0 5～1 μ m の有機合成高分子のミクロフィブリル化纖維 1 0 0 % からなる不織布であるため、ミクロフィブリル同士の結着力が弱く、
25 引裂強度や突刺強度が弱く、電池加工性が悪かった。

比較例 5 の非水電解液電池用セパレーターも平均纖維長さが 0. 2～1. 5 mm、平均纖維長径が 0. 0 5～1 μ m の有機合成高分子のミクロフィブリル化纖維 1 0 0 % からなる不織布であるため、ミクロフィブリル同士の結着力が弱く、引裂強度や突刺強度が弱く、電池加工性が悪かった。また、ポリエチレンからな
25

るため、耐熱性がやや不良で、外部短絡による発火試験の結果、発火に至る場合があった。

比較例 6 の非水電解液電池用セパレーターは、ガラス纖維不織布であるため、耐熱性には優れていたが、バインダーの効果で剛度が強く電極との巻回時にずれや空隙を生じ、電池加工性に劣っていた。また、バインダーがガラス纖維を物理的に覆ったためガラス纖維に含まれるシラノール基を完全に封鎖することができず、エネルギー密度とサイクル寿命が劣っていた。

比較例 7 の非水電解液電池用セパレーターは、引き裂き強度や突き刺し強度が弱く、電極との巻回性がやや不良で電池加工性がやや不良であった。

比較例 8 の非水電解液電池用セパレーターは、複合体の層間が接着されていないため、電極と一緒に巻回するとずれや空隙が生じやすく、電池加工性がやや不良であった。

比較例 9 の非水電解液電池用セパレーターは、酸化チタンフィルムを配しているため耐熱性に優れていたが、層間が接着されていないため酸化チタンフィルムが脱落しやすく、引裂強度や突刺強度が弱く、電池加工性が不良であった。

比較例 10 の非水電解液電池用セパレーターは、シリカゲルに含まれる微量の水分の影響により、エネルギー密度とサイクル寿命がやや不良であった。

比較例 11 および 12 の非水電解液電池用セパレーターは、ガラス纖維のみからなるため耐折強度や突刺強度が弱く、電極と一緒に巻回すると層間剥離や破断しやすく、電池加工性が不良であった。

比較例 13 ～ 15 の非水電解液電池用セパレーターは、有機金属化合物を付着させていないため、水酸基やシラノール基の影響でエネルギー密度とサイクル寿命が著しく悪かった。

産業上の利用可能性

本発明の非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなるため、電池特性に悪影響を及ぼす極性基が封鎖され、エネルギー密度とサイクル寿命に優れる。また、有機金属化合物が耐熱性に優れるため、電極が外部短絡して発熱しても、纖維の溶融による該セパレーターの収

縮や燃焼、特にZ方向の収縮を抑えることができ、電極間の接触による内部短絡が発生せず、非水電解液電池の発火を防止することができる。本発明における多孔質基材が、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙の組み合わせ、これらの中1種以上と有機纖維を含有しない多孔質基材との組み合わせからなる複合体である場合には、多機能の非水電解液電池用セパレーターが得られる。多孔質フィルムが、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が10μm以下である場合には、デンドライトや脱落した電極活物質がセパレーターを貫通しにくい。

本発明における多孔質基材が、不織布または紙を含有する場合には、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れ、デンドライトや脱落した電極活物質の貫通による内部短絡を防止することができる非水電解液電池用セパレーターが得られる。本発明に用いられる不織布または紙が、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径20μm以下である場合には、電解液保持性に優れ、サイクル寿命と電池保存性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。本発明における多孔質基材が、特に、不織布を含有する場合には、電解液保持性に優れ、且つ、電解液浸漬後の膨潤が少なく、寸法安定性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。本発明における多孔質基材が、無機纖維を含有する場合には、高温での寸法安定性が向上するため、特に耐熱性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。また、無機纖維が、二酸化珪素を99重量%以上含有するシリカガラスまたは酸化ナトリウムを1重量%以下含有するEガラスからなるマイクロガラス纖維である場合には、特に電池保存性に優れる。本発明に用いられる有機纖維の少なくとも1種が、融点もしくは熱分解温度が250°C以上である耐熱性の有機纖維である場合には、高温での寸法安定性が向上するため、耐熱性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。本発明における多孔質基材に含有される有機纖維の少なくとも一部が纖維径1μm以下にフィブリル化されている場合やポリビニルアルコールを含む場合には、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

特にポリビニルアルコールを含む場合には、より薄く均一で電極との密着性が

良好な非水電解液電池用セパレーターが得られる。本発明における非水電解液電池用セパレーターが加圧処理または加圧熱処理されてなる場合には、該セパレーターの表面平滑性が向上し、特に加圧熱処理されてなる場合には機械的強度と表面平滑性が著しく向上するため電極との巻回性が極めて良好で電池加工性に非常に優れる。本発明の非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させて製造されることによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖することができ、エネルギー密度とサイクル寿命に優れる非水電解液電池が得られる。本発明の非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上の多孔質基材(A)、または(A)と有機纖維を含有しない多孔質基材(B)に予め有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させた後、(A)の組み合わせ、また(A)と(B)の組み合わせからなる複合体(C)にして製造されることによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖することができ、それを用いることによってエネルギー密度とサイクル寿命に優れる非水電解液電池が得られる。

本発明の非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上の多孔質基材(A)の組み合わせ、または(A)と有機纖維を含有しない多孔質基材(B)の組み合わせからなる複合体(C)にした後、該複合体(C)に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させて製造されることによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖することができ、それを用いることによってエネルギー密度とサイクル寿命に優れる非水電解液電池が得られる。本発明における多孔質基材が、湿式抄紙法で製造されてなる場合には、引裂強度や突刺強度が強く、電極との巻回性が良好で電池加工性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られる。

本発明の非水電解液電池用セパレーターは、湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方

法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させて製造されることによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を封鎖することができ、それを用いることによって高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命の非水電解液電池が得られる。本発明の非水電解液電池用セパレーターは、有機金属化合物を含む

5 繊維スラリーを叩解または離解した後、該繊維スラリー単独または該繊維スラリーと他の繊維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙した後、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させて製造されることによって、繊維同士の結着点にも均一に有機金属化合物が付着するため、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果が大きくなる。本発明の非水電解液電池用セパレーターは、有機金属化合物を含む繊維スラリーを叩解または離解した後、該繊維スラリー単独または該繊維スラリーと他の繊維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させて製造されることによって、電池特性に悪影響を及ぼす極性基の封鎖効果が最良となるため、それを用いることによってさらに高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命の非水電解液電池が得られる。特に、本発明における非水電解液電池用セパレーターが、電池特性に悪影響を及ぼす極性基を有する少なくとも一部が繊維径 1 μm 以下にフィブリル化された有機繊維を含む場合には、この方法で有機金属化合物を付着させることによって該繊維の極性基を効率良く封鎖することができる。

10 本発明の非水電解液電池用セパレーターは、加圧処理または加圧熱処理されることによって、孔径を小さくすることができ、特に加圧熱処理することによって、孔径をより小さくすることができる。また、加圧熱処理することによって、非水電解液電池用セパレーターに含まれる熱融着繊維、融点の低い有機繊維や樹脂が被膜を形成するため、電解液浸漬後の膨潤が少なく、寸法安定性に優れる非水電解液電池用セパレーターが得られるため、それを用いることによって高容量の非水電解液電池を作製することができる。

15

20

25

請求の範囲

1. 多孔質フィルム、有機纖維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる1種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなる非水電解液
5 電池用セパレーター。

2. 多孔質フィルムが、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が10μm以下である請求の範囲第1項記載の非水電解液電池用セパレーター。

3. 多孔質基材が、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が20μm以下である請求の範囲第1項記載の非水電解液電池用セパレーター。

4. 不織布または紙が、ASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径が20μm以下である請求の範囲第1項記載の非水電解液電池用セパレーター。

15 5. 多孔質基材が、無機纖維を含有する請求の範囲第1～4項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーター。

6. 無機纖維が、マイクロガラス纖維、アルミナ纖維、ロックウールから選ばれる1種以上である請求の範囲第5項記載の非水電解液電池用セパレーター。

7. マイクロガラス纖維が、二酸化珪素(SiO₂に換算して)を99重量%以上含有するシリカガラス、または酸化ナトリウム(Na₂Oに換算して)を1重量%以下含有するEガラスからなる請求の範囲第6項記載の非水電解液電池用セパレーター。

8. 有機纖維の少なくとも1種が、融点もしくは熱分解温度が250℃以上である耐熱性の有機纖維である請求の範囲第1項記載の非水電解液電池用セパレーター。

9. 有機纖維の少なくとも一部が纖維径1μm以下にフィブリル化されている請求の範囲第1、8項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーター。

10. 少なくとも一部が纖維径1μm以下にフィブリル化された有機纖維が、植物纖維、植物纖維パルプ、微生物が產生するバクテリアセルロース、レーヨン、

ポリオレフィン繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維、ポリアリレート繊維から選ばれる 1 種以上である請求の範囲第 9 項記載の非水電解液電池用セパレーター。

11. ポリビニルアルコールを含有する請求の範囲第 1 ~ 10 項の何れか 1 項に記載の非水電解液電池用セパレーター。

5 12. 多孔質基材が、加圧処理または加圧熱処理されてなる請求の範囲第 1 ~ 11 項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーター。

13. 有機金属化合物が、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ジルコアルミネート化合物から選ばれる 1 種以上である請求の範囲第 1 項記載の非水電解液電池用セパレーター。

10 14. 有機金属化合物が、有機珪素化合物である請求の範囲第 1 項記載の非水電解液電池用セパレーター。

15 15. 有機珪素化合物が、塩素基、フッ素基、アセトキシ基、アルコキシ基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリル基から選ばれる加水分解性基または官能基を 1 種以上有するオルガノシラン、またはオルガノポリシロキサンから選ばれる 1 種以上である請求の範囲第 1~4 項記載の非水電解液電池用セパレーター。

20 16. 多孔質フィルム、有機繊維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

25 17. 多孔質フィルム、有機繊維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上の多孔質基材 (A)、または (A) と有機繊維を含有しない多孔質基材 (B) に予め有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させた後、(A) の組み合せ、または (A) と (B) の組み合せからなる複合体 (C) にする非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

18. 多孔質フィルム、有機繊維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上の多孔質基材 (A) の組み合せ、または (A) と有機繊維を含有しない多孔質基材 (B) の組み合せからなる複合体 (C) にした後、該複合体 (C)

に有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

19. 湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

20. 有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙し、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

21. 有機金属化合物を含む纖維スラリーを叩解または離解した後、該纖維スラリー単独または該纖維スラリーと他の纖維スラリーとの混合スラリーを湿式抄紙して得られる湿潤シートまたは乾燥後のシートに有機金属化合物の溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して有機金属化合物を付着させる非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

22. 有機金属化合物が、有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ジルコアルミニネート化合物から選ばれる1種以上である請求の範囲第16～21項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

23. 有機金属化合物が、有機珪素化合物である請求の範囲第16～21項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

24. 少なくとも一部が纖維径1 μ m以下にフィブリル化された有機纖維を含む請求の範囲第19～21項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

25. 加圧処理または加圧熱処理する請求の範囲第16～21項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

26. 加圧処理または加圧熱処理してASTM F-316-80で規定されるバブルポイント法で測定した最大孔径を20 μ m以下にする請求の範囲第25項記載の非水電解液電池用セパレーターの製造方法。

27. 請求の範囲第1～15項の何れかに記載の非水電解液電池用セパレーターを用いた非水電解液電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01M2/16, H01M6/16, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M2/16, H01M6/16, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-80670, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), May 20, 1982 (20. 05. 82), Page 1, lower left column, line 4 to page 2, upper left column, line 2 ; page 4, lower right column, line 18 to page 5, upper left column, line 15 (Family: none)	1-3, 13-16, 22-23, 27
A		4-12, 17-21, 24-26
A	JP, 8-111214, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Page 2, column 1, lines 1 to 17, line 48 to column 2, line 2 (Family: none)	1-27
A	JP, 63-257180, A (Bridgestone Corp.), October 25, 1988 (25. 10. 88), Page 1, lower left column, line 5 to last line ; lower right column, lines 3 to 9 & US, 4824745, A & DE, 3805795, A & FR, 2611405, A	1-27

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
April 22, 1998 (22. 04. 98)

Date of mailing of the international search report
April 28, 1998 (28. 04. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/00113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-175350, A (Hitachi Maxell, Ltd.), July 19, 1988 (19. 07. 88), Page 1, lower left column, lines 5 to 17 ; page 2, upper right column, line 20 to lower left column, line 4 (Family: none)	1-27
A	JP, 01-304933, A (Toray Industries, Inc.), December 8, 1989 (08. 12. 89), Page 1, lower left column, line 6 to last line (Family: none)	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁶ H01M2/16, H01M6/16, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁶ H01M2/16, H01M6/16, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1998年
日本国登録実用新案公報	1994-1998年
日本国実用新案登録公報	1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 57-80670, A (湯浅電池株式会社), 20, 5月, 1982 (20. 05. 82), 第1頁、左下欄、第4行-第2 頁、左上欄、第2行、及び、第4頁、右下欄、第18行-第5頁、 左上欄、第15行 (ファミリーなし)	1-3, 13-16, 22-23, 27
A		4-12, 17-21, 24-26
A	JP, 8-111214, A (日本電池株式会社), 30, 4月, 1996 (30. 04. 96), 第2頁、第1欄、第1-17行、 及び、第48行-第2欄、第2行 (ファミリーなし)	1-27

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 98

国際調査報告の発送日

2804.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4K

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3436

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 63-257180, A (株式会社ブリヂストン), 25, 10月, 1988 (25. 10. 88), 第1頁、左下欄、第5行—最終行、及び、右下欄、第3-9行 & U S, 4824745, A & D E, 3805795, A & F R, 2611405, A	1-27
A	J P, 63-175350, A (日立マクセル株式会社), 19, 7月, 1988 (19. 07. 88), 第1頁、左下欄、第5-17行、及び、第2頁、右上欄、第20行—左下欄、第4行 (ファミリーなし)	1-27
A	J P, 01-304933, A (東レ株式会社), 8, 12月, 1989 (08. 12. 89), 第1頁、左下欄、第6行—最終行 (ファミリーなし)	1-27